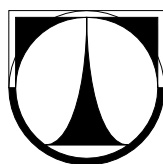


TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI

Fakulta mechatroniky, informatiky a mezioborových studií



BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

Liberec 2013

Karel Novotný

TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI
Fakulta mechatroniky, informatiky a mezioborových studií

Studijní program: B3942 – Nanotechnologie

Studijní obor: 3942R002 – Nanomateriály

**Elektrická vodivost
nanovláknenných materiálů**

**Electrical conductivity
of nanofiber materials**

Bakalářská práce

| | |
|----------------|---------------------------|
| Autor: | Karel Novotný |
| Vedoucí práce: | Košťáková Eva, Ing. Ph.D. |
| Konzultant: | Pokorný Pavel, Ing. Ph.D. |

V Liberci 17. 5. 2013

Prohlášení

Byl jsem seznámen s tím, že na mou bakalářskou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb., o právu autorském, zejména § 60 – školní dílo.

Beru na vědomí, že Technická univerzita v Liberci (TUL) nezasahuje do mých autorských práv užitím mé bakalářské práce pro vnitřní potřebu TUL.

Užiji-li bakalářskou práci nebo poskytnu-li licenci k jejímu využití, jsem si vědom povinnosti informovat o této skutečnosti TUL; v tomto případě má TUL právo ode mne požadovat úhradu nákladů, které vynaložila na vytvoření díla, až do jejich skutečné výše.

Bakalářskou práci jsem vypracoval samostatně s použitím uvedené literatury a na základě konzultací s vedoucím bakalářské práce a konzultantem.

Datum

Podpis

Poděkování

Děkuji panu Ing. Pavlu Pokornému, Ph.D. za pomoc při výrobě měřicích přípravků na Katedře netkaných textilií. Dále pak děkuji Mgr. Lukáši Nádvorníkovi za umožnění měření na Fyzikálním ústavu Akademie věd ČR. Musím zde také poděkovat Ing. Martinu Frkovi, Ph.D. za ochotu a asistenci při měření na Ústavu elektrotechnologie na Vysokém učení technickém v Brně. Dále děkuji Ing. Lubomíru Slavíkovi, Ph.D. za umožnění přístupu k nejpřesnějšímu stolnímu multimetru, kterým Technická univerzita v Liberci disponuje. Poslední velké poděkování patří paní Ing. Evě Košťákové, Ph.D. za časté odborné konzultace a její ochotu a pomoc při vedení této práce.

Abstrakt

Tato práce se věnuje problematice měření elektrické vodivosti. Cílem je prokázání měřitelnosti této fyzikální veličiny u nanovláknenných materiálů. Základem práce je rešerše, která shrnuje dosavadní poznatky týkající se této problematiky. Na rešerši navazuje praktická část, během které byly aplikovány známé metody měření elektrické vodivosti (metoda Van der Pauw, metoda čtyřbodové sondy a dvoubodová metoda) na nanovláknenné materiály. Jako vhodný vodivý materiál byla použita kompozitní nanovláknena PANi/PEO a papír z uhlíkových nanotubic bucky paper. Pro dvoubodovou metodu byla použita vlákna PVA s několika procentním podílem uhlíkových nanotubic a kompozitní vlákno PANi/PS. Elektrická vodivost plošných nanovláknenných vzorků se pohybovala v řádech 10^{-2} – 10^1 S/cm. Pro vlákna vyrobená metodou tažení byla naměřena elektrická konduktivita od 10^{-1} do 10^1 S/m.

Klíčová slova: Elektrostatické zvlákňování, nanovláknena, elektrická vodivost, polyanilin

Abstract

This Bachelor Thesis is focused on measuring of electrical conductivity. The main aim of the thesis is to show that it is possible to measure this physical quantity on nanofiber materials. The search is base of this thesis and it summarizes findings of this issue. The practical part is built on the search. During this part it was applied known methods of measuring electrical conductivity (Van der Pauw method, four-point probe method and two-point method) on nanofiber materials. It was used composite nanofibers PANi/PEO and paper of carbon nanotubes, which is known as bucky paper. It was used fibers of PVA (with a few carbon nanotubes) and composite fiber PANi/PS for two-point method. The electrical conductivity of surface nanofiber samples was about 10^{-2} – 10^1 S/cm. The electrical conductivity of fibers made by drawing method was about 10^{-1} up to 10^1 S/m.

Key words: Electrospinning, nanofibers, electrical conductivity, polyaniline

OBSAH

| | | |
|-------|---|----|
| 1. | ÚVOD | 12 |
| 2. | TEORETICKÁ ČÁST | 13 |
| 2.1 | METODY TVORBY NANOVLÁKEN..... | 13 |
| 2.1.1 | Elektrostatické zvlákňování | 13 |
| 2.1.2 | Metoda tažení | 16 |
| 2.2 | ELEKTRICKÁ VODIVOST..... | 17 |
| 2.2.1 | Elektrický náboj | 17 |
| 2.2.2 | Elektrický proud..... | 18 |
| 2.2.3 | Intenzita elektrického pole a potenciál..... | 20 |
| 2.2.4 | Elektrické napětí..... | 20 |
| 2.2.5 | Hallův jev | 21 |
| 2.2.6 | Elektrická vodivost..... | 23 |
| | Pásová struktura | 23 |
| | Ohmův zákon, konduktivita a pohyblivost | 24 |
| 2.3 | METODY MĚŘENÍ VODIVOSTI..... | 27 |
| 2.3.1 | Přímá metoda měření | 27 |
| 2.3.2 | Dvoubodová metoda | 28 |
| 2.3.3 | Metoda čtyřbodové sondy (Four-point probe method) | 29 |
| 2.3.4 | Metoda Van der Pauw | 32 |
| 2.4 | REŠERŠE | 36 |
| 2.4.1 | Vodivé nanovláknenné materiály..... | 36 |
| 2.4.2 | Rozbory článků | 37 |
| 3. | PRAKTICKÁ ČÁST | 46 |
| 3.1 | PŘÍPRAVA NANOVLÁKENNÝCH MATERIÁLŮ | 46 |
| 3.1.1 | Příprava kompozitních nanovláken PANi/PEO | 46 |
| 3.1.2 | Příprava materiálu BUCKY PAPER..... | 51 |

| | | |
|-------|---|----|
| 3.1.3 | Příprava roztoků pro výrobu tažených vláken | 52 |
| 3.2 | MĚŘENÍ ELEKTRICKÉ KONDUKTIVITY | 53 |
| 3.2.1 | Měření metodou Van der Pauw..... | 53 |
| 3.2.2 | Dvoubodová metoda | 58 |
| 3.2.3 | Měření metodou čtyřbodové sondy..... | 60 |
| 4. | DISKUZE VÝSLEDKŮ | 63 |
| 5. | ZÁVĚR | 65 |
| 6. | LITERATURA..... | 66 |

Seznam obrázků

- Obr. 1 Elektrostaticky zvlákněná nanovlákná PAN
- Obr. 2 Schéma elektrostatického zvláknování z trysky
- Obr. 3 Schéma elektrostatického zvláknování z trnu
- Obr. 4 Fotografie zařízení Nanospider, tedy elektrostatického zvláknování z volné hladiny kapaliny. Kontinuální výroba je zajišťována posunem podkladového materiálu pod kolektorem
- Obr. 5 Schéma metody tažení: Pomocí jehly (či pipety) je vytaženo jedno vlákno z povrchu kapky
- Obr. 6 Schematické znázornění Hallova jevu
- Obr. 7 Schéma pásové struktury
- Obr. 8 Schéma zapojení pro přímou metodu. Je měřen úbytek napětí na vzorku.
- Obr. 9 Měřicí dvoubodová hlava
- Obr. 10 Schematické zapojení dvoubodového měření, kde jsou napěťové kontakty umístěny přímo na vzorku
- Obr. 11 Schéma čtyřbodového měření. Všechny čtyři elektrody jsou umístěny na plošném vzorku.
- Obr. 12 Vynesení závislosti F na h/s
- Obr. 13 Kontaktování kruhového vzorku. Elektrody jsou umístěny do čtverce po obvodu vzorku.
- Obr. 14 Závislost f na poměru odporů
- Obr. 15 Doporučené tvary vzorků pro Van der Pauw a) ideální tvar čtyřlístku b) čtvercový přijatelný tvar c) nedoporučené rozmístění elektrod uvnitř vzorku
- Obr. 16 Umístění kontaktů pro měření Hallova napětí
- Obr. 17 Částečně orientovaná PAN/MWCNT nanovlákná
- Obr. 18 Porovnání konduktivity v závislosti na zvyšování koncentrace uhlíkových nanotrubic ve vzorcích elektrostaticky zvlákněných a následně karbonizovaných nanovláken dle směru orientace (rovnoběžně-napravo a kolmo-nalevo)
- Obr. 19 MWCNT v elektrostaticky zvlákněném nanovlákně PANi/PEO. Měřítka představuje 60 nm.

- Obr. 20 Vzorek vlákna čistého PANi, připraveného pro měření dvoubodovou metodou. Na koncích vlákna jsou připájeny měděné dráty a měří se odpor vzorku.
- Obr. 21 Naměřená konduktivita převedená do logaritmické stupnice v závislosti na změně hmotnostního zastoupení PANi ve výsledných vláknech pro různé materiály (film, vlákenný materiál, jednotlivé vlákno) s různými molekulovými hmotnostmi PEO jako nosného polymeru.
- Obr. 22 Naměřené hodnoty konduktivity kompozitních vláken získaných tažením z polymerního roztoku pro dvě různé koncentrace polymeru v roztoku
- Obr. 23 Vytvořený bucky paper
- Obr. 24 Zelený roztok PANi v chloroformu (před filtrací). Zelená barva naznačuje přítomnost vodivé formy PANi.
- Obr. 25 Kompozitní elektrostaticky zvlákněná nanovlákna PANi/PEO/MWCNT (vzorek 2.3) nanosená na papíře a křemenném sklíčku
- Obr. 26 Vzorek 1.1 PANi/PEO (400 000). Měřítka 240 μm
- Obr. 27 Nepokovený vzorek 2.1 PANi/PEO (400 000). Měřítka 20 μm
- Obr. 28 Nepokovený vzorek 1.2 PANi/PEO (900 000). Měřítka 120 μm
- Obr. 29 Nepokovený vzorek 2.2 PANi/PEO (900 000). Měřítka 120 μm
- Obr. 30 Nepokovený vzorek 1.3 PANi/PEO (400 000)/MWCNT. Měřítka 240 μm
- Obr. 31 Nepokovený vzorek 2.3 PANi/PEO (900 000)/MWCNT. Měřítka 120 μm
- Obr. 32 Vrstva z uhlíkových nanotrubic *bucky paper*
- Obr. 33 SEM snímky původních uhlíkových nanotrubic NC 7000 (vlevo nahoře) použitých pro výrobu bucky paperu – podélný pohled (vlevo dole), lom s viditelnou PUR nanovláknennou vrstvou, přes kterou se vzorek filtroval (napravo).
- Obr. 34 Měřicí přípravek pro metodu Van der Pauw navržený a sestavený v rámci řešení této bakalářské práce
- Obr. 35 Měřicí přípravek pro dvoubodovou metodu navržený a konstruovaný v rámci řešení této bakalářské práce
- Obr. 36 Měřicí aparatura pro dvoubodovou metodu (navržená v rámci řešení této bakalářské práce)
- Obr. 37 Univerzální sonda od firmy Jandel

Seznam tabulek

| | |
|----------------|--|
| Tab. 1 | První sada vzorků |
| Tab. 2 | Druhá sada vzorků |
| Tab. 3 | Popis procesu zvlákňování |
| Tab. 4 | Naměřené hodnoty pro hliníkovou fólii (alobal) |
| Tab. 5 | Vzorek 1.2 |
| Tab. 6 | Vzorek 1.3 |
| Tab. 7 | Vzorek 2.1 |
| Tab. 8 | Vzorek 2.2 |
| Tab. 9 | Vzorek 2.3 |
| Tab. 10 | Bucky paper |
| Tab. 11 | Hodnoty pro měření dvoubodovou metodou |
| Tab. 12 | Hodnoty pro PANi/PEO (400 000) |
| Tab. 13 | Hodnoty pro PANi/PEO (900 000) |
| Tab. 14 | Hodnoty pro PANi/PEO/MWCNT |
| Tab. 15 | Získané hodnoty konduktivity |

Seznam zkratek

| | |
|---------------|--|
| AMPSA | Akrylamidomethylpropansulfonová kyselina |
| DMF | dimethylformamid |
| HCSA | camphorsulfonová kyselina |
| MWCNT | vícestěnné uhlíkové nanotrubičky |
| NaDEHS | sulfosukcinát sodný |
| PAN | polyakrilonitril |
| PANi | polyanilin |
| PC | polykarbonát |
| PEO | polyethylenoxid |
| PMMA | polymethylmethakrylát |
| PPy | polypyrrol |
| PS | polystyren |
| PVA | polyvinylalkohol |
| PVC | polyvinilchlorid |
| TEM | transmisní elektronová mikroskopie |
| SEM | skenovací elektronová mikroskopie |

1. ÚVOD

První pokusy výroby nanovláken jsou známy již od poloviny 20. století. Jedná se o vlákna s průměrem menším, než je 1 μm . Na Technické univerzitě v Liberci se problematice nanovláken začal věnovat tým pod vedením profesora Oldřicha Jirsáka, který v roce 2003 patentoval (ve spolupráci s firmou Elmarco) zařízení známé jako Nanospider, určené k průmyslové výrobě polymerních nanovláken na principu bezjehlového elektrostatického zvlákňování.

Nanovláknina jsou často označována jako materiál třetího tisíciletí. Jejich velkou výhodou je vysoký měrný povrch a velký obsah pórů. Očekává se jejich aplikace v medicíně, elektronice, filtraci, automobilovém průmyslu a dalších oborech lidské činnosti.

Aby bylo možné využít tento materiál k aplikacím, je nutné provést důkladnou charakterizaci, která bývá často velmi obtížná (z důvodu velmi malých průměrů vláken). Tato bakalářská práce je zaměřena na fyzikální vlastnost známou jako elektrická konduktivita (elektrická vodivost) a snaží se prokázat měřitelnost této veličiny u nanovláknenných materiálů. Na nanovláknina jsou aplikovány známé metody měření elektrické konduktivity, které jsou dále mezi sebou porovnány.

Při řešení byl navázán kontakt s odborníky z dalších vědeckých pracovišť. První zkušební měření bylo provedeno na Fyzikálním ústavu Akademie věd ČR. Na Ústavu elektrotechnologie na Vysokém učení technickém v Brně bylo pak provedeno měření čtyřbodovou sondou. Na Ústavu řízení systémů a spolehlivosti na Technické univerzitě v Liberci bylo umožněno měření na velmi citlivém přístroji, který je schopen měřit až v řádech 10^{-12} A.

Cílem práce je snaha alespoň trochu přispět k lepšímu poznání této zajímavé materiálové struktury, odhalit problémy a navrhnout řešení při měření elektrické vodivosti konkrétních vyrobených nanovláknenných materiálů.

2. TEORETICKÁ ČÁST

2.1 METODY TVORBY NANOVLÁKEN

V této kapitole budou shrnuty základní informace týkající se metod tvorby nanovláknenných struktur. Aby si i nezainteresovaný čtenář dokázal udělat představu, s jakými materiály se bude pracovat. První podkapitola obsahuje metodu elektrostatického zvlákňování a její různé modifikace. V druhé podkapitole je potom stručně popsána metoda tažení.

2.1.1 Elektrostatické zvlákňování

První metoda tvorby nanovláken, kterou se práce zabývá, je relativně nejjednodušším a velmi častým způsobem, jak nanovláknenných struktur docílit.

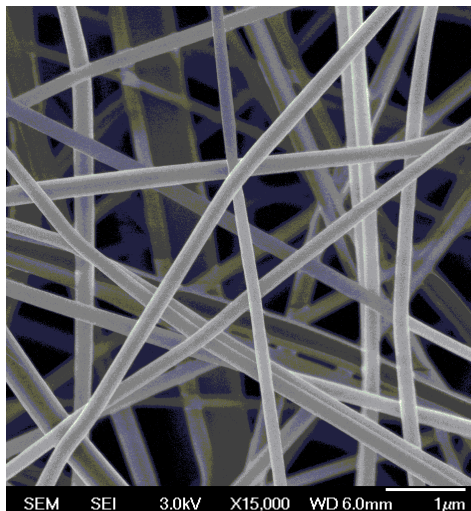
Jak již bylo nastíněno v úvodu, elektrostatické zvlákňování neboli electrospinning (anglický ekvivalent) je metodou známou již od počátků 20. století. Principiálně rozlišujeme tři způsoby elektrostatického zvlákňování:

- zvlákňování z trysky (injekční stříkačky zakončené kovovou jehlou)
- zvlákňování z trnu (kovové tyčky)
- zvlákňování z válečku (technologie Nanospider)

Nejprve bude popsán fyzikální princip metody elektrostatického zvlákňování a poté bude uvedeno, jak je tento princip aplikován na zmíněné způsoby tvorby vláken.

Aby došlo k samotnému odstartování procesu, je nutné, aby vzorek, který chceme zvláknit (zpravidla se jedná o polymerní roztok či polymerní taveninu) byl takzvaně polarizován. Aby ve vzorku došlo k vytvoření kladných a záporných nábojů. Toho se docílí tím, že se vzorek umístí do homogenního elektrostatického pole. V praxi to vypadá tak, že se daný materiál nanese na jednu z elektrod (pro tuto práci byla zvolena anoda) a vystaví se velmi vysokému napětí. U elektrostatického zvlákňování se pohybuje v řádech desítek kilovoltů. Tím dojde k již zmíněné polarizaci vzorku a při určitém elektrickém napětí dojde k vytvoření kužele (v tomto případě se užívá termínu Taylorův kužel), z jehož konce se uvolňuje svazek, který se dále dělí na vlákna o průměru stovek nanometrů. Rozdělování svazku je způsobeno shodným nábojem, kterým jsou vlákna nabita. Přesný fyzikální popis pohybu vláken a jejich dopadu na

substrát zatím není k dispozici. Vlákná se pak zachytávají na zvolený substrát, kterým většinou bývá textilie či papír. Substrát je v tomto případě nezbytný, neboť vrstva vláken, kterou vytvoříme je poměrně tenká a sama o sobě by nebyla příliš mechanicky stabilní (zejména při menších plošných hmotnostech).

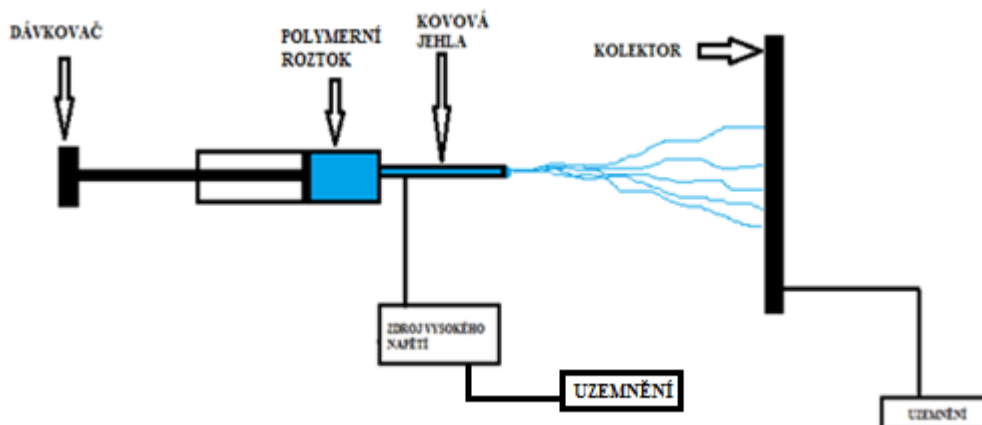


Obr. 1 Elektrostaticky zvlákněná nanovlákná PAN

Na obr. 1 je uveden konkrétní vzorek nanovláknenné struktury. Jedná se o nanovlákná vyrobená z PAN.

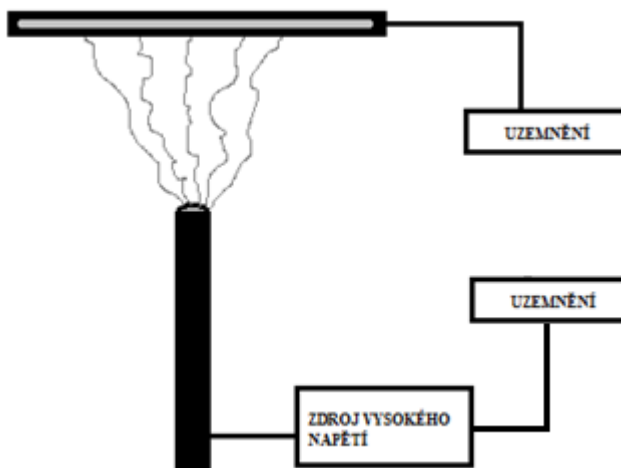
Nyní zde budou jednoduše popsány jednotlivé způsoby elektrostatického zvláknování. Pro lepší pochopení budou u každé metody uvedena jednoduchá schémata.

- 1) Pro *zvláknování ze stříkačky* je volena jako elektroda, která nese vzorek pro zvláknění, jehla injekční stříkačky. Z té je rovnoměrně vytlačován polymerní roztok, který je posléze zvlákněn. Metoda je schematicky znázorněna na obr. 2.



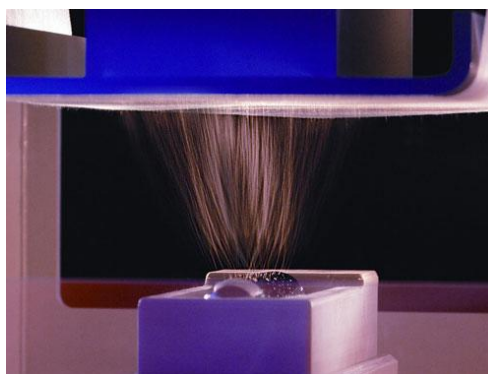
Obr. 2 Schéma elektrostatického zvláknování z trysky

- 2) Pro *zvlákňování z trnu* je volena jako elektroda (nesoucí polymerní roztok) kovová tyčka. Na konec elektrody se nanese kapka vzorku, který chceme zvláknit. Kolektor je umístěn nad kovovou tyčkou. Zvlákňování tedy probíhá ve vertikálním směru a nanovlákná v tomto případě vyletují odspoda nahoru. Tato metoda je vhodná pro vytváření menších vzorků. Sestavení aparatury je poměrně jednoduché. Schéma je uvedeno na obr. 3. Z volné hladiny kapky se obvykle tvoří více trysek tvořících na kolektoru výsledná vlákna.



Obr. 3 Schéma elektrostatického zvlákňování z trnu

- 3) *Zvlákňování z válečku* umožňuje kontinuálně vytvářet nanovláknennou vrstvu. Elektrodou je tedy kovový váleček, který se s konstantní rychlostí otáčí. Váleček se brodí ve vaničce s polymerním roztokem určeným ke zvlákňování. Roztok je otáčením systematicky nanášen na váleček a posléze zvlákňován. Nanovlákná jsou zachytávána na kolektor (obr. 4). Tato metoda je patentována týmem Technické univerzity v Liberci a firmy Elmarco (r. 2003).



Obr. 4 Fotografie zařízení Nanospider, tedy elektrostatického zvlákňování z volné hladiny kapaliny. Kontinuální výroba je zajišťována posunem podkladového materiálu pod kolektorem [1]

Protože pro měření v této práci budou postačující menší vzorky, budeme se setkávat především s nanovláknennými strukturami připravenými metodou zvlákňování z trnu a jehly.

2.1.2 Metoda tažení

Metoda tažení (drawing method) je speciální metodou pro tvorbu nanovláken. Její největší výhodou je to, že jejím prostřednictvím lze vytvořit jednotlivá vlákna, která jsou navíc paralelizovaná, a lze kontrolovat jejich počet. [2]

Jaký je tedy princip této metody? Vytvoří se dvě kapky polymerního roztoku určeného ke zvlákňování. Poté je zanořena do jedné z kapek tenká jehla či pipeta, s jejíž pomocí je vytahováno z kapky tenké vlákno. Jehla (či pipeta) je pak přemístěna do kapky druhé. Tento úkon je prováděn opakovaně, až se dosáhne požadovaného počtu vláken. [2] Schematicky je tato metoda znázorněna na obr. 5.

Na Technické univerzitě v Liberci bylo navrženo a zkonstruováno zařízení, které tento úkon provádí samostatně. Vlákna jsou pak podrobována charakterizaci (měření průměrů a délek). Jak je zmiňováno v úvodu, největší výhodou je schopnost kontroly počtu vláken v rovnoběžném uspořádání. Testování tedy není vázáno na plošný nanovláknenný vzorek, na kterém jsou vlákna v neuspořádaném (náhodném) směru orientace, jak je tomu obvykle u elektrostaticky zvlákněných materiálů.



Obr. 5 Schéma metody tažení: Pomocí jehly (či pipety) je vytaženo jedno vlákno z povrchu kapky

2.2 ELEKTRICKÁ VODIVOST

Tato kapitola bude věnována fyzikální veličině, která je hlavním předmětem zkoumání této práce. Aby byl výklad komplexní, budou zde definovány některé další fyzikální veličiny, jež jsou nezbytné k pochopení této práce. Bude zde připomenuto, co je to náboj, proud, napětí či elektrické pole a nakonec i elektrická vodivost. Jelikož je experimentální část práce věnována i měření pohyblivosti elektronů (která s vodivostí velmi souvisí), bude zde uvedena i pasáž zaměřená na magnetizmus. Pohyblivost je totiž stanovována na základě znalosti hodnoty Hallovy konstanty (pro daný materiál), která se zjišťuje právě pomocí magnetického pole.

2.2.1 Elektrický náboj

Elektrický náboj lze definovat jako fyzikální veličinu, která vyjadřuje velikost schopnosti působit elektrickou silou. Je to tedy určitá vlastnost částice, která souvisí se vzájemným působením mezi tělesy. Stejně tak je možno vyjádřit souvislost mezi hmotností a silou gravitačního pole. Přítomnost náboje je nutná podmínka ke vzniku elektrického nebo magnetického pole. [3]

Nyní budou popsány některé ustanovené formality týkající se této veličiny. Zpravidla se elektrický náboj značí písmenem Q nebo q . A to v závislosti na tom, zda plní aktivní či pasivní úlohu (zda „působí na něco“ nebo „je něčím ovlivňován“). Jeho jednotkou je *coulomb* a značí se písmenem C (jedná se o odvozenou jednotku).

Elektrický náboj je skalární veličinou a může zpravidla nabývat kladných či záporných hodnot. Tělesa nesoucí náboj, tedy mohou být buď kladně nabitá či záporně nabitá. Je důležité říci, že kladný a záporný náboj je daný pouze konvencí ještě před objevem elektronu. Podle této konvence je směr elektrického proudu od kladného pólu k zápornému. Elektrický proud je způsoben tokem elektronů, kterým byl přiřazen záporný náboj. Pokud se v tělese nachází více nábojů, je celkový elektrický náboj dán algebraickým součtem jednotlivých nábojů. Některá tělesa mohou v sobě obsahovat nositele kladného i záporného náboje. Celkový náboj pak může být elektricky neutrální (algebraický součet nábojů je nulový). I takováto tělesa však mohou elektricky ovlivňovat své okolí v případě, že náboje nebudou rozmístěny v tělese rovnoměrně. Často však rozmístění náboje v tělese není uvažováno a těleso nahrazujeme takzvaným bodovým nábojem (analogie hmotného bodu v klasické mechanice). [3]

Přestože se často ve fyzice uvažuje, že náboj může nabývat jakýchkoliv hodnot, dnes je již známo, že celkový elektrický náboj je celočíselným násobkem takzvaného *elementárního náboje*, který většinou značíme písmenem e . Z toho je patrné, že elektrický náboj je kvantován. Elementární náboj byl přesně změřen a odpovídá velikosti elektrického náboje jednoho elektronu či protonu (oba náboje jsou stejné, pouze s rozdílným znaménkem). To je důvodem toho, že atomy se stejným počtem elektronů a protonů jsou elektricky neutrální. [3] Velikost elementárního náboje je rovna:

$$e = 1,602177 \cdot 10^{-19} \text{ C}$$

Hodnota elementárního náboje je velmi důležitá a bude ještě několikrát zmíněna v dalších pasážích této práce.

2.2.2 Elektrický proud

Elektrický proud je základní fyzikální veličinou, která s nábojem velmi souvisí. Tato podkapitola tedy volně navazuje na podkapitolu předešlou.

Než bude přikročeno k samotné definici elektrického proudu, je nutné zde ještě uvést některé vztahy, které souvisí s makroskopickým popisem elektrického náboje a jeho pohybu.

Objemová hustota náboje:

$$\rho = \frac{dq}{dV} \left[\frac{\text{C}}{\text{m}^3} \right] \quad (1)$$

Plošná hustota náboje:

$$\sigma = \frac{dQ}{dS} \left[\frac{\text{C}}{\text{m}^2} \right] \quad (2)$$

Lineární hustota náboje:

$$\tau = \frac{dQ}{dl} \left[\frac{\text{C}}{\text{m}} \right] \quad (3)$$

Aby bylo možné definovat elektrický proud, je třeba si nejdříve udělat určitou vizuální představu. Pohyb částic je velmi chaotický a míří všemi směry. Aby byly částice usměrněny a dosáhly tak *driftového pohybu* (charakterizovaného driftovou rychlostí v_d), je třeba přiložit vnější elektrické pole. Driftový pohyb se projeví tokem náboje.

Nyní už je možno definovat elektrický proud. Je to množství náboje, které proteče za jednotku času. Značíme ho písmenem I a jeho jednotkou je A („ampér“). Matematicky se opět vyjadřuje pomocí elementárního množství náboje a elementární jednotkou času.

$$I = \frac{dQ}{dt} \quad (4)$$

Pomocí elektrického proudu je pak možné definovat i proudovou hustotu \vec{j} . Je to množství náboje, které proteče plochou S za čas t .

$$\vec{j} = \frac{1}{d\vec{S}} \cdot \frac{dQ}{dt} \left[\frac{C}{m^2 \cdot s} \right] \quad (5)$$

Pomocí proudové hustoty a plochy je pak možné výsledný proud vyjádřit takto:

$$I = \int \vec{j} \cdot d\vec{S} \quad (6)$$

Aby byla tato podkapitola kompletní, je třeba zde uvést *zákon zachování náboje*. Často se o něm mluví jako o rovnici kontinuity pro elektrický náboj.

Mějme uzavřenou plochu S a náboj Q . Podle konvence platí, že výtok proudu je kladný, ale náboj z plochy ubývá.

$$\begin{aligned} -dQ &= I \cdot dt \\ -\frac{dQ}{dt} &= \int \vec{j} \cdot d\vec{S} \end{aligned}$$

Protože náboj je funkcí času a polohy, je třeba přejít k parciálním derivacím.

$$-\frac{\partial Q}{\partial t} = \oint \vec{j} \cdot d\vec{S}$$

Z definice objemové hustoty pak lze náboj vyjádřit jako

$$Q = \iiint \rho \cdot dV$$

Po dosazení do předešlé rovnosti. Integrál a derivace spolu komutují. Je možné tedy psát

$$-\iiint \frac{\partial \rho}{\partial t} \cdot dV = \oint \vec{j} \cdot d\vec{S}$$

Protože platí Gaussova-Ostrogradského věta, diferenciální tvar rovnice je možno zapsat

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{j} + \frac{\partial \rho}{\partial t} = 0 \quad (7)$$

Zákon zachování elektrického náboje říká, že náboj v izolované soustavě nemůže vznikat ani zanikat, je vždy konstantní. Je však možné ho přemísťovat.

2.2.3 Intenzita elektrického pole a potenciál

Náboj má v soustavě aktivní i pasivní úlohu. Vytváří kolem sebe elektromagnetické pole, které se projevuje silami. Nejdříve práce uvažuje aktivní úlohu.

Každý bod v prostoru má přiřazen vektor síly \vec{F} . Protože je síla úměrná velikosti náboje, na který působí, zavedla se veličina *intenzita elektrického pole* \vec{E} .

$$\vec{E} = \frac{d\vec{F}}{dq} [V \cdot m^{-1}] \quad (8)$$

$$E = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{Q}{r^2} \quad (9)$$

Velikost intenzity elektrického pole tedy klesá se čtvercem vzdálenosti od náboje. Ze vztahu (9) vyplývá, že nulová intenzita je v nekonečnu.

Zároveň byl zaveden potenciál φ a platí

$$\vec{E} = -\text{grad}\varphi \text{ (bez přítomnosti magnetického pole)} \quad (10)$$

Hodnota potenciálu klesá se vzdáleností r od náboje a je přímo úměrná velikosti působícího náboje Q .

$$\varphi = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{Q}{r} \quad (11)$$

Nyní práce uvažuje pasivní úlohu náboje. Na náboj působí síla, kterou nazýváme *Lorentzova*. Lorentzova síla je definována takto:

$$\vec{F} = q \cdot \vec{E} + q \cdot (\vec{v} \times \vec{B}) \quad (12)$$

\vec{v} ... vektor rychlosti náboje

q ... velikost náboje

\vec{E} ... vektor intenzity elektrického pole, působícího na náboj

\vec{B} ... vektor magnetické indukce, působící na náboj.

Lorentzova síla je významná pro Hallův jev, kterému bude věnována pozornost později. Zahrnuje v sobě elektrickou a magnetickou složku, které působí na náboj.

2.2.4 Elektrické napětí

Elektrické napětí U je určeno jako práce vykonaná elektrickými silami při přemísťování kladného jednotkového elektrického náboje mezi dvěma body v prostoru. [4] Jednotkou je V („volt“).

Hodnota elektrického napětí je dána vztahem

$$U = \int_{\vec{r}_1}^{\vec{r}_2} \vec{E} \cdot d\vec{r} = \varphi(\vec{r}_1) - \varphi(\vec{r}_2) \quad (13)$$

Elektrické napětí lze vyjádřit jako rozdíl elektrických potenciálů v obou bodech prostoru.

Napětí mezi dvěma deskami, například v kondenzátoru, je vyjádřen vztahem

$$U = \int_{\vec{r}_1}^{\vec{r}_2} \vec{E} \cdot d\vec{r} = \vec{E} \cdot (\vec{r}_2 - \vec{r}_1) = \vec{E} \cdot \vec{d} \quad (14)$$

Vektory intenzity elektrického pole a polohy (u kondenzátoru vzdálenost desek d) jsou zde rovnoběžné, čili lze jednoduše psát

$$U = E \cdot d$$

Tento vztah bude použit v následující podkapitole týkající se Hallova jevu.

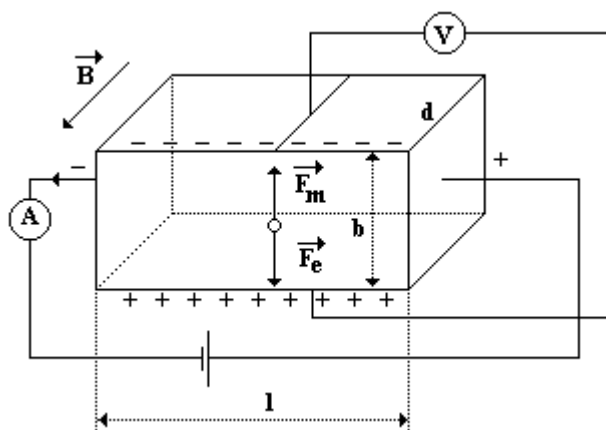
2.2.5 Hallův jev

V předchozích pasážích byla pozornost zaměřena na vybrané kapitoly z elektřiny. Nyní bude zařazena i jedna podkapitola z magnetizmu. Je nutná k pochopení principu měření Hallovy konstanty a pohyblivosti částic.

Hallův jev nastává při umístění vodivé destičky (kovu nebo polovodiče) do homogenního magnetického pole. Destička je umístěna tak, aby vektor magnetické indukce \vec{B} byl na ni kolmý. Pokud destičkou protéká proud I , mezi bočními hranami je vyvoláno elektrické napětí. V tomto případě je nazýváno Hallovo napětí U_H . Příčinou tohoto jevu je magnetická síla \vec{F}_m' , která působí na volné nosiče náboje, jež tvoří proud v destičce. Tyto náboje jsou vychylovány ze svého původního směru a jejich koncentrace v příčném řezu pak není konstantní. U jedné stěny je koncentrováno více nábojů, a na druhé je jich nedostatek. To vyvolá potenciálový rozdíl a vznik elektrického pole o intenzitě \vec{E} . Orientace tohoto silového působení je opačná, než je směr působení magnetické síly. [5]

Pro lepší pochopení je tento jev znázorněn na obr. 6. Směr magnetické síly vyplývá z matematické definice Lorentzovy síly (konkrétně magnetické složky síly), která byla zmíněna v kapitole 1.2.3.

Dále zde bude uvedeno matematické odvození Hallova napětí. Vztah vyplývá z rovnováhy magnetické a elektrické síly, které působí na celkový náboj Q volných nosičů, jež destičkou prochází.



Obr. 6 Schematické znázornění Hallova jevu [5]

V rovnovážném stavu tedy platí

$$F_e = F_m$$

Víme, že elektrickou sílu lze vyjádřit $F_e = Q \cdot E$ a magnetickou sílu $F_m = B \cdot I \cdot l$.

$$Q \cdot E = B \cdot I \cdot l$$

l je v tomto případě délka destičky. Intenzitu E je možné vyjádřit $\frac{U_H}{b}$ (vyplývá to z rovnice (14)). Pro Hallovo napětí pak platí

$$U_H = \frac{B \cdot I \cdot l \cdot b}{Q}$$

Celkový náboj Q lze vyjádřit jako $Q = e \cdot n \cdot l \cdot b \cdot d$, kde e je elementární náboj, n je koncentrace nosičů náboje v jednotce objemu a d je třetí rozměr destičky. Po dosazení a zkrácení dostáváme

$$U_H = \frac{B \cdot I}{e \cdot n \cdot d} = R_H \cdot \frac{B \cdot I}{d} \quad (15)$$

R_H je označována jako Hallova konstanta a má hodnotu $R_H = \frac{1}{e \cdot n}$.

2.2.6 Elektrická vodivost

Nyní přichází kapitola, která by měla být teoretickým úvodem do ústředního tématu této práce. V této kapitole bude jednoduše popsáno, co se děje v látkách, když jimi protéká elektrický proud (pásová struktura látek). Poté bude přidán matematický popis (diferenciální a integrální tvar Ohmova zákona) a budou uvedeny i stěžejní pojmy, které budou důležité v dalších částech této práce.

Pásová struktura

Elektrony atomů mohou mít pouze určité energie a dle těchto energií se pak vyskytují v dané vzdálenosti od jádra. Čím má elektron vyšší energii, tím je dále od jádra. Pokud je elektronu dodána energie, může přeskóčit na energeticky vyšší hladinu. Pokud jsou seskupeny atomy do molekul, jednotlivé elektrony spolu začnou interagovat a dojde k rozštěpení energetických hladin. Nejde už pak rozlišit, který elektron patří ke kterému atomu. Elektrony tedy pak už vytváří celé pásy přípustných energetických hladin. Často je toto uspořádání označováno jako *pásová struktura*.

U pevných látek vzniká mnoho elektronových pásů. Tyto pásy mohou být v těsné blízkosti, mohou se překrývat nebo mezi nimi může být určitá mezera. Tato mezera se pak nazývá zakázaným pásem.

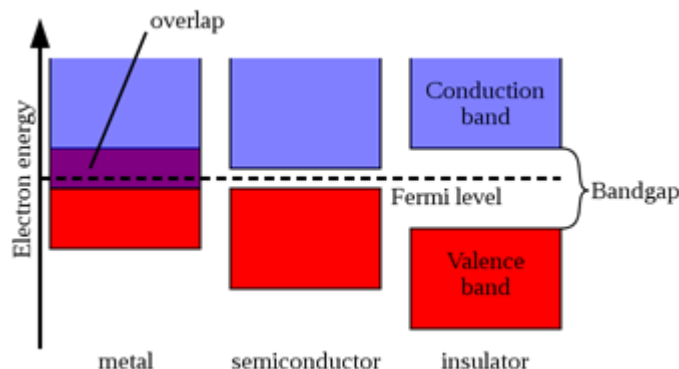
Jak bylo zmíněno výše, elektrony zaplňují energetické hladiny (pásy) od nejmenších po největší. Poslední energetický pás, jenž je obsazen elektrony, je nazýván *valenční pás*. První neobsazený pás se pak označuje jako *vodivostní pás*. Poté, co se elektrony z valenčního pásu dostanou do pásu vodivostního, stává se látka vodivou.

Toto umožňuje dělit látky na vodiče, polovodiče a izolanty. Pokud se valenční a vodivostní pásy dotýkají nebo přímo překrývají, nemusí být elektronům dodána žádná energie (nebo minimální), aby se látka stala vodivou. Elektrony mohou pak volně přecházet mezi těmito hladinami. V tom případě jsou tyto látky označovány jako *vodiče*. Pokud je mezi valenční a vodivou sférou malý zakázaný pás, látky se označují jako *polovodiče*. Aby se látka stala vodivou, musí být elektronům dodána určitá energie pro překonání zakázaného pásu. Energie může být například ve formě tepla. U *izolantů* už je šířka zakázaného pásu tak velká, že by bylo zapotřebí dodat příliš velké množství energie.

Nastává tedy otázka, kdy hovořit o izolantu a kdy ještě o polovodiči. Tato hranice je přesně dána množstvím energie, kterou elektron potřebuje pro překonání zakázaného

pásu. Pokud je energie nižší než 3 eV, látka se označuje ještě jako polovodič. Pokud je vyšší, jde už o izolanty. Pásová struktura je schematicky znázorněna na obr. 7.

Tento malý výklad vysvětluje pásovou strukturu poměrně jednoduše. Podrobnější popis udává kvantová mechanika.



Obr. 7 Schéma pásové struktury [6]

Ohmův zákon, konduktivita a pohyblivost

Tato kapitola se věnuje popisu veličin *konduktivita* a *pohyblivost*. Během popisu bude odvozen *Ohmův zákon* v diferenciálním, a posléze i v integrálním tvaru.

Je uvažován elektronový plyn (elektronový mrak), který je tvořený určitým uskupením valenčních elektronů, například kovu. Pokud je tento elektronový plyn vložen do elektrického pole, bude na něj působit síla elektrického pole, rovna

$$\vec{F}_e = -e \cdot n_e \cdot dV \cdot \vec{E} \quad (16)$$

První tři členy pravé strany rovnice vyjadřují množství elektrického náboje v objemu dV . Je možné to tedy chápat jako velikost elementárního náboje e , násobenou počtem nositelů náboje v objemu dV . Pravá strana je záporná z důvodu záporného náboje elektronů.

V případě, že by na elektronový plyn nepůsobila žádná odporová síla, byly by elektrony neustále urychlovány. Ty se však pohybují v určitém prostředí, například v krystalické mřížce. Neustále se tedy střetávají s elektronovými obaly iontů mřížky, které je vychylují z původní trajektorie pohybu (vlivem elektrického pole, které je v obalech). Energie letícího elektronu se tedy změní na energii nahodilého pohybu, což se projeví jako teplo.

Působení odporové síly je možno popsat takto

$$F_{od} = -k(T) \cdot n_e \cdot dV \cdot v_D \quad (17)$$

Konstanta $k(T)$ je chápána jako kladná konstanta, která je závislá na teplotě a na druhu použitého materiálu. Prostřední dva členy lze interpretovat jako vyjádření počtu nositelů náboje v objemu dV a v_D je driftová rychlost nábojů.

Elektrony budou urychlovány (podle II. Newtonova pohybového zákona), dokud se obě síly (elektrická i odporová) nevyrovnají. Tedy dokud nebude driftová rychlost konstantní.

$$\begin{aligned}\vec{F}_e &= -\vec{F}_{od} \\ -e \cdot n_e \cdot dV \cdot \vec{E} &= k(T) \cdot n_e \cdot dV \cdot v_D\end{aligned}$$

Po zkrácení lze driftovou rychlost elektronového mraku vyjádřit jako

$$\vec{v}_D = -\frac{e}{k(T)} \cdot \vec{E} \quad (18)$$

Jak je vidět, směr pohybu elektronů má opačný směr než intenzita elektrického pole a velikost driftové rychlosti je závislá na velikosti této intenzity.

Faktor, jemuž je driftová rychlost úměrná, je označován jako *pohyblivost* $\mu(T)$. Jedná se o veličinu, která je závislá na teplotě a na druhu použitého materiálu.

$$\mu(T) = -\frac{e}{k(T)}$$

Proudovou hustotu \vec{j} lze vyjádřit pomocí driftové rychlosti a vztah je možné dále upravit

$$\vec{j} = e \cdot n_e \cdot \vec{v}_D = -\frac{e^2}{k(T)} \cdot n_e \cdot \vec{E} = \sigma \cdot \vec{E} \quad (19)$$

Tímto byl odvozen tzv. Ohmův zákon v diferenciálním tvaru. Zároveň byla odvozena nová fyzikální veličina *konduktivita* σ .

$$\sigma = -\frac{e^2}{k(T)} \cdot n_e$$

Nyní bude odvozen Ohmův zákon v integrálním tvaru, který je známější. Bude použit vztah (6), který se zjednoduší na

$$I = j \cdot S \quad (20)$$

Po dosazení rovnice (19) do (20)

$$I = \sigma \cdot E \cdot S \quad (21)$$

Vztah (21) rozšíříme délkou l

$$I = \sigma \cdot \frac{S}{l} \cdot E \cdot l = \sigma \cdot \frac{S}{l} \cdot U \quad (22)$$

Díky (14) je možné zabudovat do finálního vztahu napětí U . Tuto rovnost lze ještě dále zjednodušit tím, že bude substituován

$$\sigma \cdot \frac{S}{l} = \frac{1}{R}$$

Byla zavedena nová vlastnost *odpor*, jenž je značen R . Proud je pak možné vyjádřit známým vztahem

$$I = \frac{U}{R} \quad (23)$$

Pro úplnost zde musí být uvedena ještě *rezistivita* ρ , která je převrácenou hodnotou konduktivity.

$$\rho = \frac{1}{\sigma}$$

V této kapitole byly definovány pojmy *pohyblivost* a *konduktivita*, které jsou hlavním předmětem zkoumání této práce. Jedná se o vlastnosti, které jsou pro každý materiál odlišné. Snahou bude najít optimální metodu, jak tyto vlastnosti měřit u nanovlákných materiálů. Metodám měření konduktivity se věnuje následující kapitola.

2.3 METODY MĚŘENÍ VODIVOSTI

Jak již bylo naznačeno, tato kapitola bude věnována konkrétním metodám, které umožňují vodivost (respektive konduktivitu) měřit. Jednotkou konduktivity je $S \cdot m^{-1}$ nebo často používaná $S \cdot cm^{-1}$. Ve vzorcích, které budou v této kapitole u jednotlivých metod uvedeny, se vyskytuje nejčastěji rezistivita ρ . Konduktivita σ se získá pouhým převrácením rezistivity (viz 1.2).

Níže jsou uvedeny konkrétní metody, kterými se tato kapitola bude zabývat.

- *přímá metoda měření*
- *dvoubodová metoda*
- *metoda čtyřbodové sondy (Four-point probe method)*
- *metoda Van der Pauw*

Zvláštní pozornost bude věnována metodě čtyřbodové sondy a metodě Van der Pauw, které se jeví jako nejvhodnější metody pro měření konduktivity plošných nanovlákných vzorků.

2.3.1 Přímá metoda měření

Přímá metoda měření vodivosti je nejjednodušší metodou z výše uvedených. Vychází ze vzorce

$$R = \rho \cdot \frac{l}{S}$$

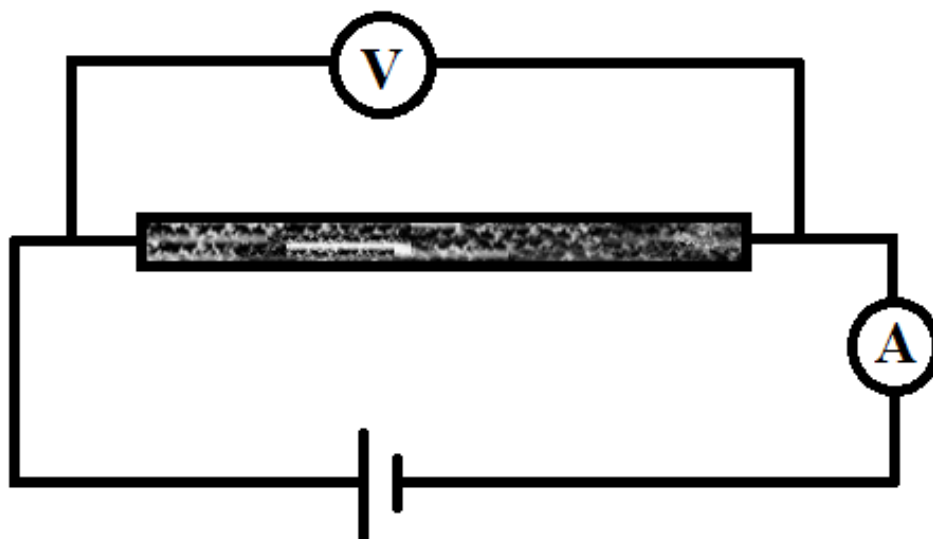
Z tohoto vzorce je možné jednoduše vyjádřit vztah pro konduktivitu

$$\sigma = \frac{l}{R \cdot S} = \frac{I}{U} \cdot \frac{l}{S} \quad (24)$$

I je proud, který vzorkem prochází, U je hodnota napětí, l je délka vzorku a S je průřez vzorku.

Prakticky je toto měření prováděno tak, že se zapojí ampérmetr sériově s měřeným vzorkem a obvod je pak připojen na zdroj stejnosměrného napětí (obr. 8). Měří se tedy proud, který obvodem prochází, a napětí na vzorku. Do výpočtů by měl být zahrnut i odpor vodičů, kterými je vzorek nakontaktován. Pokud je odpor vzorku mnohonásobně větší než odpor vodičů, je možné odpor vodičů ve výpočtech zanedbat.

Tato metoda tedy přímo vychází z definice odporu, je však velmi omezená. K tomu, aby bylo možné tuto metodu úspěšně aplikovat, je třeba znát přesné rozměry vzorku, jehož geometrie by měla být jednoduchá. Je nutné znát přesnou délku a průřez.



Obr. 8 Schéma zapojení pro přímou metodu. Je měřen úbytek napětí na vzorku.

2.3.2 Dvoubodová metoda

Dvoubodová metoda měření rezistivity je ve své podstatě pouze modifikací přímé metody. Platí pro ni stejné nároky jako pro metodu přímého měření. Tedy geometrie vzorku musí být jednoduchá (ideální je tvar válce nebo hranolu).

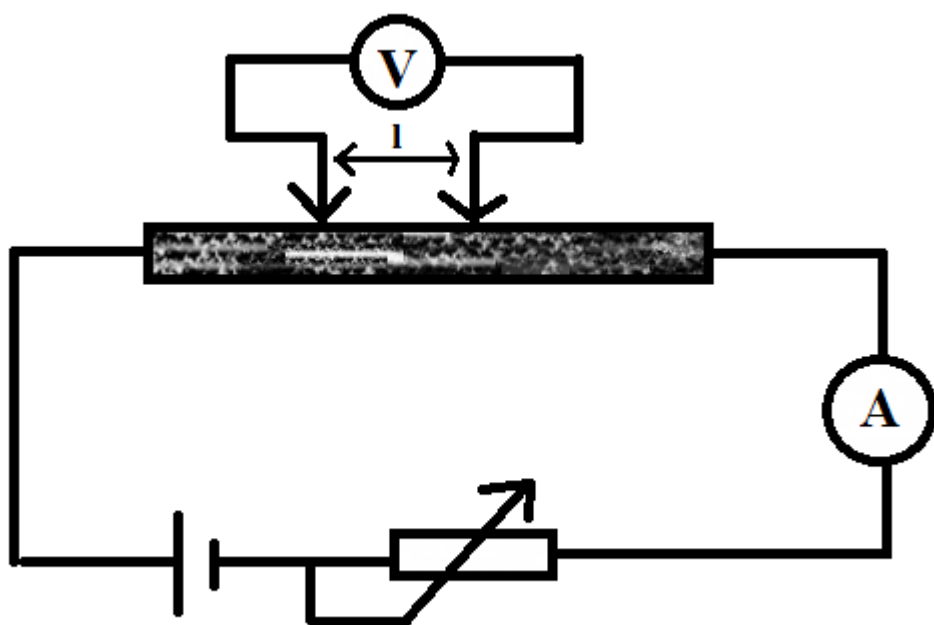
Hlavní rozdíl spočívá v umístění elektrod pro měření napětí. Elektrody jsou v tomto případě umístěny přímo na vzorku. Výpočet rezistivity (respektive konduktivity) lze provést opět použitím vztahu (24). V tomto případě však za l , čili délku, je dosazována vzdálenost mezi elektrodami pro měření napětí. Výhodou této metody je především to, že se eliminuje odporový vliv vodičů, který musel být brán v úvahu u přímé metody.

Hlavičky pro dvoubodové měření jsou dostupné u specializovaných firem (obr. 9).

Princip dvoubodového měření rezistivity bude lépe pochopen při prohlédnutí schematického zapojení na obr. 10.



Obr. 9 Měřicí dvoubodová hlava [7]



Obr. 10 Schematické zapojení dvoubodového měření, kde jsou napět'ové kontakty umístěny přímo na vzorku

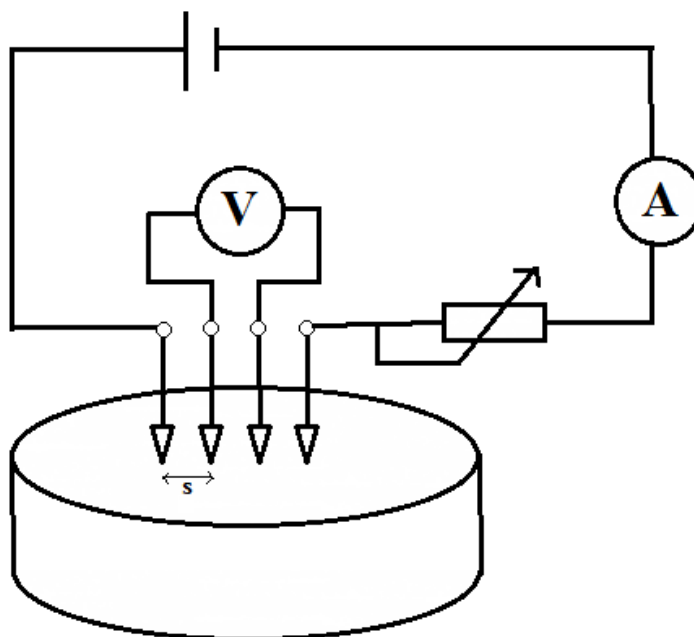
Jak je patrné, dvoubodová metoda měření není nijak experimentálně náročná. Velkou výhodou této metody je možnost zjištění rozložení rezistivity podél celého vzorku. Vzdálenost napět'ových elektrod by měla být co nejmenší.

2.3.3 Metoda čtyřbodové sondy (Four-point probe method)

V této kapitole je popsána jedna z nejvýznamnějších a nejpoužívanějších metod – metoda čtyřbodové sondy. Je nejčastěji používána pro měření rezistivity masivních polovodičových vzorků. Její největší výhoda spočívá v rychlosti proměření vzorku. Čtyřbodové měřicí hlavice jsou vyráběny průmyslově a je tedy možné je zakoupit, jako

kterýkoliv jiný měřicí přístroj. Vzorek už nemusí mít jednoduchou geometrii, avšak jsou určité nároky, které jsou na něj kladeny (budou zmíněny později).

Princip měření bude opět nejlépe pochopen při znázornění na schématu (obr. 11).



Obr. 11 Schéma čtyřbodového měření. Všechny čtyři elektrody jsou umístěny na plošném vzorku.

Z obrázku je vidět, že vnější (čili postranní) elektrody jsou proudové a vnitřní elektrody jsou napěťové.

Aby byl výpočet jednodušší, je vzdálenost s mezi jednotlivými elektrodami konstantní (obvykle se pohybuje kolem 1 mm). Rezistivitu je možné vypočítat ze vztahu

$$\rho = 2\pi s \cdot \frac{U}{I} \quad (25)$$

Vztah (25) byl odvozen teoreticky a platí jen v případě, že jsou splněny určité předpoklady. Jedním z nich je zajištění nekonečného poloprostoru, který vyplňuje měřená látka, umístěná pod hroty. V praxi je to řešeno následovně:

- 1) Vzdálenost s musí být malá vůči rozměrům vzorku. Pokud je řečeno, že vzorek má tloušťku h , musí být splněno, že

$$\frac{h}{s} > 5 \text{ (alespoň přibližně)}$$

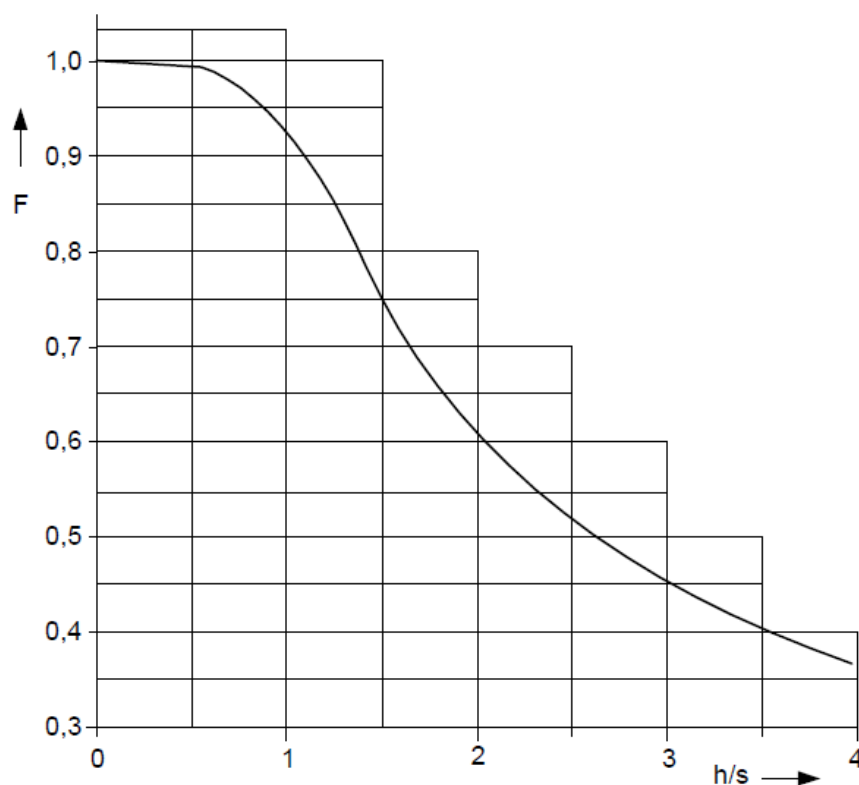
- 2) Vzdálenost krajních elektrod od okraje vzorku by měla být rovna přibližně $4s$.

Jak je patrné, výpočet (25) lze použít pouze u vzorků s větší tloušťkou. Pokud jsou elektrody vzdáleny 1 mm od sebe, lze ho aplikovat na vzorek o tloušťce alespoň 5 mm.

Tato metoda je velmi rychlá a často používaná. Praxe si však vynutila vyvinutí výpočtu pro vzorky s malou tloušťkou. Často je třeba proměřit vzorky o tloušťce pouhých desítek či stovek mikrometrů. Vztah, který byl odvozen, není nijak složitý.

$$\rho = \frac{\pi}{\ln 2} \cdot h \cdot \frac{U}{I} \cdot F\left(\frac{h}{s}\right) \quad (26)$$

Písmeno h označuje tloušťku vzorku, U a I jsou hodnoty naměřeného napětí a proudu a $F\left(\frac{h}{s}\right)$ je korekční faktor, který je závislý na poměru tloušťky a vzdálenosti elektrod. Pokud je poměr h/s menší nebo roven 0,4, je dosazována za korekční faktor hodnota 1. Závislost korekčního faktoru na výše zmíněném poměru je možné vynést do grafu, jak je tomu na obr. 12.



Obr. 12 Vynesení závislosti F na h/s [8]

Z grafu je patrné, že při použití velmi tenkých vzorků, je vliv korekčního faktoru minimální.

Tato metoda je velmi rychlá a dostačující pro orientační měření plošných vzorků. Stává se tedy jedním z vhodných kandidátů pro měření nanovlákných vzorků.

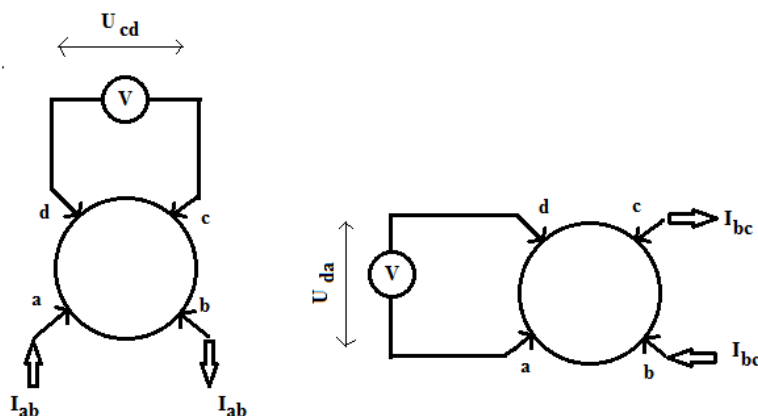
2.3.4 Metoda Van der Pauw

Metoda Van der Pauw je často používanou metodou pro měření rezistivity (a pohyblivosti) plošných tenkých polovodičových vzorků. Zkoumané vzorky mohou mít libovolný tvar.

Pro měření metodou Van der Pauw musí být splněny určité podmínky.

- kontakty musí být umístěny na obvodu vzorku
- kontakty musí být nekonečně malé
- vzorek musí mít konstantní tloušťku
- povrch vzorku musí být jednotný (souvislý).

Na obvod plošného vzorku (například kruhovitěho tvaru) jsou připojeny kontakty, které je možné označit například a, b, c, d . Kontakty a a b budou proudové a kontakty c a d napětěvé. Poté je změřeno napětí a proud pro získání hodnoty odporu $R_{ab,cd}$ (z Ohmova zákona). Následně je situace změněna tak, že kontakty b a c budou proudové a kontakty a a d napětěvé. Z naměřených hodnot je získána hodnota odporu $R_{da,bc}$. Názorně je to zobrazeno na obr. 13.



Obr. 13 Kontaktování kruhového vzorku. Elektrody jsou umístěny do čtverce po obvodu vzorku.

V roce 1958 otiskl Van der Pauw v časopise Philips Research Reports svůj článek, ve kterém tuto metodu podrobně popsal. Mimo jiné zde dokazuje platnost následujícího vztahu.

$$e^{-\pi \frac{R_{ab,cd}}{R_S}} + e^{-\pi \frac{R_{da,bc}}{R_S}} = 1 \quad (27)$$

R_S je v této formuli plošný odpor.

V případě, že je vzorek dokonale homogenní a kontakty a, b, c, d jsou přesně rovnoměrně rozloženy, platí rovnost odporů $R_{ab,cd} = R_{da,bc} = R$.

Ze vztahu (27) lze získat vztah pro plošný odpor R_S .

$$R_S = \frac{\pi R}{\ln 2} \quad (28)$$

Zároveň platí vztah pro rezistivitu

$$\rho = R_S \cdot h \quad (29)$$

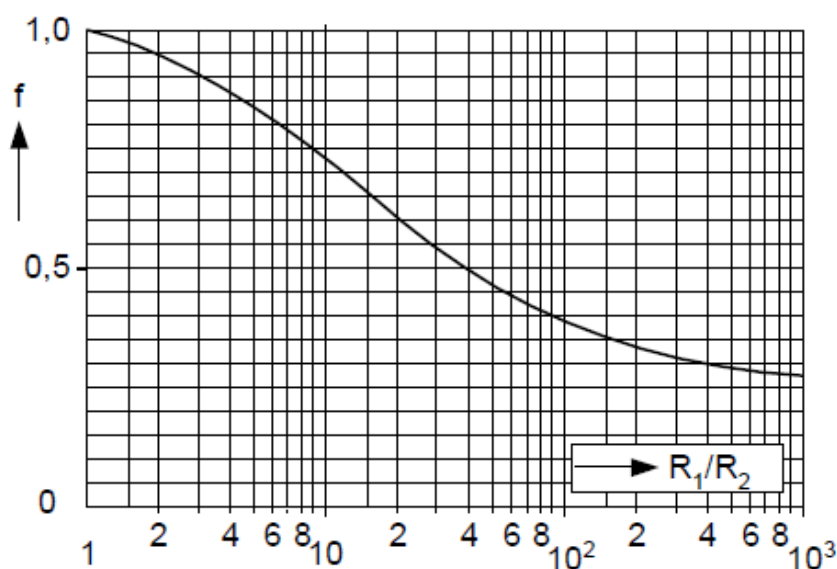
h je tloušťka vzorku. Dosazením (28) do (29) je získán konečný vztah pro výpočet rezistivity, který je ještě nutné vynásobit korekčním faktorem $f(R_{ab,cd}/R_{da,bc})$.

$$\rho = \frac{\pi h}{\ln 2} \cdot R \cdot f(R_{ab,cd}/R_{da,bc}) \quad (30)$$

$$R = \frac{R_{da,bc} + R_{ab,cd}}{2}$$

Korekční faktor koriguje nepřesnosti v rozmístění kontaktů (při aplikaci metody v praxi). Pokud by byly kontakty na kruhové destičce rozmístěny přesně symetricky a materiál by byl dokonale homogenní, korekční faktor by měl hodnotu 1.

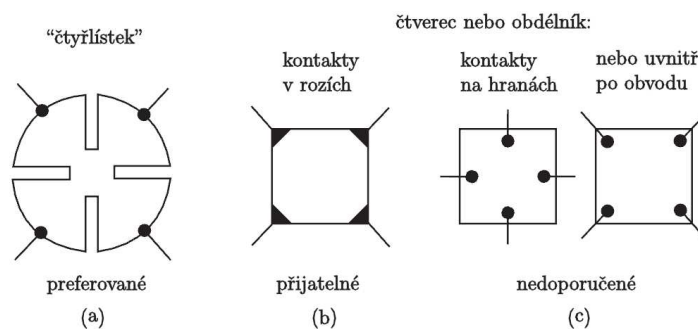
Číselné hodnoty korekčního faktoru v závislosti na poměru odporů lze odečíst z grafu na obr. 14.



Obr. 14 Závislost f na poměru odporů [8]

V praxi to tedy vypadá tak, že jsou vypočítány hodnoty odporů $R_{ab,cd}$ a $R_{da,bc}$ (ze změřených U a I) a je z nich stanoven průměr R . Dle poměru odporů je z grafu odečtena hodnota korekčního faktoru a oba údaje jsou dosazeny do vztahu (30). Samozřejmě je nutné znát tloušťku vzorku.

Pro dosažení co nejpřesnějších hodnot jsou doporučeny určité tvary vzorku (obr. 15).



Obr. 15 Doporučené tvary vzorků pro Van der Pauw [9] a) ideální tvar čtyřlístku b) čtvercový přijatelný tvar c) nedoporučené rozmístění elektrod uvnitř vzorku

Aby byla tato podkapitola kompletní, je nutné zde ještě v krátkosti uvést, že metoda Van der Pauw se používá k výpočtu pohyblivosti μ ze změřené hodnoty Hallova napětí U_H .

Ze vztahu (15) lze vyjádřit

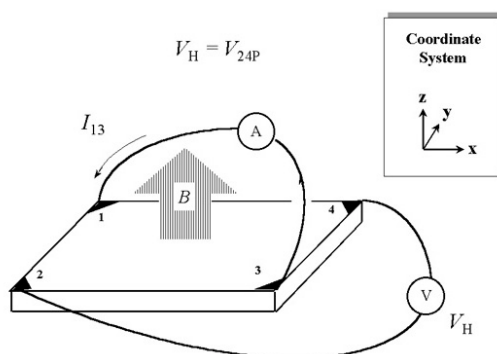
$$n_s = \frac{I \cdot B}{q \cdot |U_H|}$$

$$n_s = n \cdot d.$$

Teoretickým odvozením pak lze získat vztah (31) pro výpočet pohyblivosti.

$$\mu = \frac{1}{q \cdot n_s \cdot R_s} \quad (31)$$

Je nezbytné ještě popsat, jak vypadá praktické měření Hallova napětí. Vzorek je vystaven magnetickému poli, které je kolmé k měřenému vzorku a má velikost B . Tentokrát je vzorkem pouštěn proud diagonálně a napětí je měřeno na křížových elektrodách. Poté je provedeno stejné měření s tím, že proudové kontakty budou nyní napěťové a naopak. Lépe to objasňuje obr. 16.



Obr. 16 Umístění kontaktů pro měření Hallova napětí [10]

Metoda Van der Pauw se jeví jako velmi vhodná pro měření konduktivity plošných vzorků. Její velkou předností je především to, že by měla být velmi přesná. To však záleží na pečlivosti, s jakou je daný vzorek připraven pro měření. Nevýhodou této metody je časová náročnost přípravy vzorku. Pro rychlé orientační měření je vhodnější metoda čtyřbodové sondy (kapitola 1.3.3).

2.4 REŠERŠE

Rešerše, pokoušející se nastínit dosavadní poznatky k danému tématu, je náplní této kapitoly. Měřením vodivosti nanovláknenných materiálů se prozatím tolik pracovišť nezabývalo, jelikož je obecně problematické vodivost textilií měřit. Na Technické univerzitě v Liberci řešila elektrickou vodivost textilií Miroslava Maršáková ve své disertační práci *Elektrické chování textilií s antistatickými vlastnostmi a způsoby jejich hodnocení*. [11] Poukazuje zde na to, že je velmi důležité znát objem, který zaujímají vlákna v objemu (zaplnění), který používáme ve výpočtech. A toto není jednoduché zjistit. [11]

Dále se podařilo najít několik odborných článků, které se věnují měření elektrické vodivosti nanovláknenných materiálů. Jedná se o zdroje z různých částí světa – Portorika, Koreje, USA, Švédska, Irska.

Tato kapitola je strukturována následovně. Nejprve bude uveden krátký odstavec týkající se vodivých nanovláknenných materiálů. Dále je věnována pozornost rozboru jednotlivých zdrojů. Vždy je představeno, čím se autoři zabývali a nakonec je uvedena metoda, kterou volili pro měření konduktivity (pokud je v článcích uvedena).

2.4.1 Vodivé nanovláknenné materiály

Aby bylo možné měřit elektrickou konduktivitu nanovláknenných materiálů, je třeba mít k dispozici materiál, u kterého by bylo možné tuto vlastnost měřit. Toho lze docílit několika způsoby. V kapitole 1.1 je uvedeno, že nanovláknenné materiály se vyrábí z polymerních roztoků či tavenin. Polymery většinou nejsou příliš elektricky vodivé materiály, avšak několik jich existuje. Jako příklad lze uvést polypyrrol nebo polyanilin. [12, 13] Prvním způsobem je tedy použití elektricky vodivého polymeru pro zvlákňování.

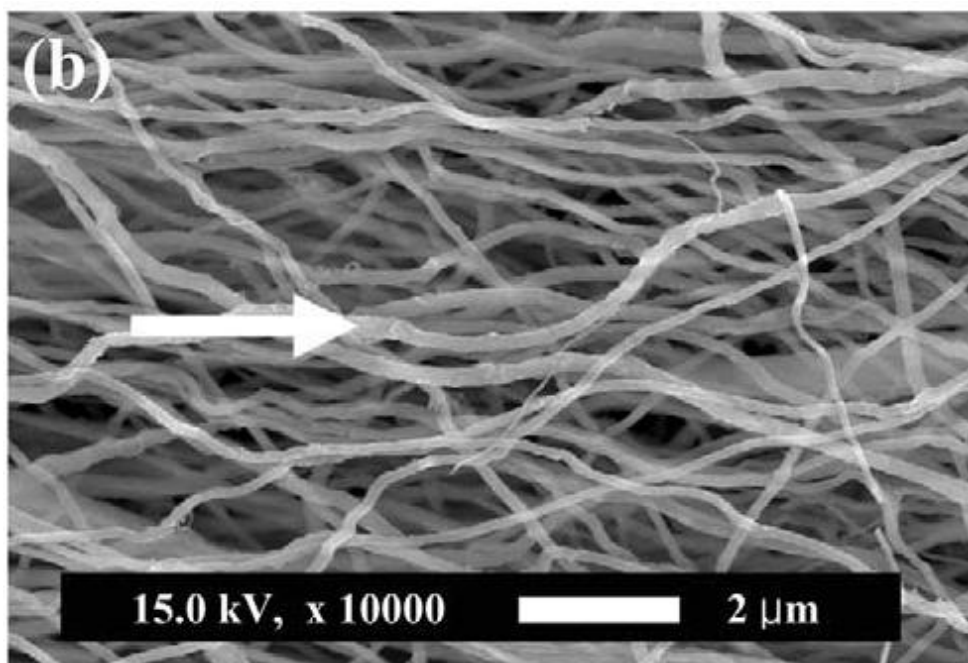
Další cestou k získání elektricky vodivého nanovláknenného materiálu je modifikace nevodivých nanovláken. Materiál lze modifikovat před zvlákňováním nebo až po zvlákňování. Před zvlákňováním je možné do polymeru vmíchat některou složku (například uhlíkové nanotrubičky), která po zvlákňování způsobí to, že materiál se jeví jako elektricky vodivý (musí být ale překonán tzv. perkolační práh). [14] Další možností je nanosení elektricky vodivé vrstvy na již vyrobený nevodivý nanovláknenný materiál. K tomu se používají speciální přístroje, které jsou schopny nanést několika

nanometrové vrstvy kovu na daný materiál. Tyto nánosy ale obvykle nemají velkou životnost, snadno se ničí.

2.4.2 Rozbory článků

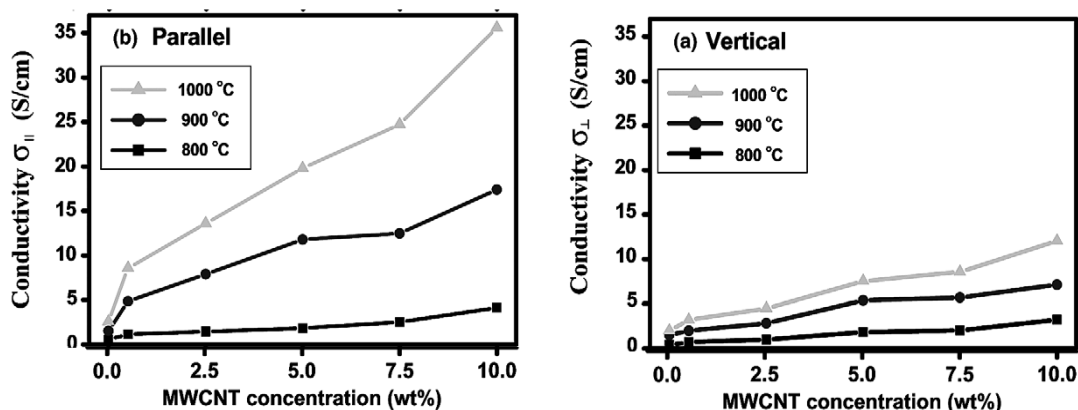
Anisotropic electrical conductivity of MWCNT/PAN nanofiber paper

Na začátku je uveden článek, který se věnuje sledování elektrické konduktivity kompozitních nanovláken MWCNT/PAN [14]. Zkratka MWCNT zde značí vícestěnné uhlíkové nanotrubičky (multi-walled carbon nanotubes) a PAN je označení pro polymer polyakrylonitril. Pro vytvoření tohoto kompozitu použili autoři uhlíkové nanotrubičky o průměru zhruba 20 nm a délce přibližně několika mikrometrů. Nanotrubičky byly funkcionalityzovány v kyselině dusičné a poté rozdispergovány v DMF (dimethylformamid). Bylo vytvořeno několik koncentračních roztoků v rozsahu od 0,5 do 10 % (hmotnostních). Tyto roztoky byly vytvořeny, aby bylo možné sledovat případnou závislost elektrické vodivosti na množství přidaných MWCNT. V roztocích bylo poté rozpuštěno konstantní množství PAN. Zvlákňovalo se elektrostaticky při napětí 20 kV a výsledný plošný nanovláknenný vzorek byl stabilizován při 280 °C. Jednotlivé vzorky byly poté karbonizovány, a to při 3 teplotách 800 °C, 900 °C a 1000 °C. Zajímavé bylo, že kolektorem byl rotující válec, čili výsledné nanovláknenné vzorky byly částečně podélně orientované (obr. 17). [14]



Obr. 17 Částečně orientovaná PAN/MWCNT nanovláknena [14]

Pro měření konduktivity zvolili autoři metodu čtyřbodové sondy. Jelikož byla nanovlákná částečně orientovaná, mohli porovnávat konduktivitu ve směru orientace a konduktivitu ve směru kolmém na směr orientace. Výsledky jsou vyneseny v grafech na obr. 18.



Obr. 18 Porovnání konduktivity v závislosti na zvyšování koncentrace uhlíkových nanotrubic ve vzorcích elektrostaticky zvlákněných a následně karbonizovaných nanovláken dle směru orientace (rovnoběžně-napravo a kolmo-nalevo) [14]

Z grafů je jasné patrné, že výrazný vliv na výslednou konduktivitu má teplota, při které byly vzorky karbonizovány, a směr, ve kterém byla konduktivita měřena.

Enhanced conductivity of aligned PANi/PEO/MWNT

Další zdroj se věnuje měření elektrických vlastností nanovláken PANi/PEO/MWNT [13], čili kompozitu z polyanilinu, polyethylenoxidu a vícevláknových uhlíkových nanotrubic. Polyanilin v emeraldinové bázi byl rozpuštěn společně s HCSA (camphorsulfonová kyselina) v chloroformu. Roztok byl rozdělen na několik vzorků, do kterých byly posléze přidány MWCNT v různých hmotnostních koncentracích (0,25–1 hm. %). Zvláknování bylo prováděno při napětí 10 kV. Výsledné nanovláknenné vzorky byly podrobeny charakterizaci na transmisním elektronovém mikroskopu (TEM), aby byla dokázána přítomnost nanotrubic ve vláknech PANi/PEO. Výsledek z TEM je možné vidět na obr. 19.



Obr. 19 MWCNT v elektrostaticky zvlákněném nanovlákně PANi/PEO [13].

Měřítka představuje 60 nm.

Tento článek je zde zmíněn především kvůli materiálu, který autoři testovali. Bohužel se nevěnovali měření konduktivity. Pouze byla provedena volt-ampérová charakteristika. Kompozitu PANi/PEO je věnována pozornost i v dalších částech rešerše, jelikož se jedná o často používaný materiál ve zdrojích, které souvisí s tématem této práce. Výhodou tohoto kompozitu je jednoduchost jeho přípravy. Autoři používají lehce dostupné polymery, rozpouštědla i příměsi.

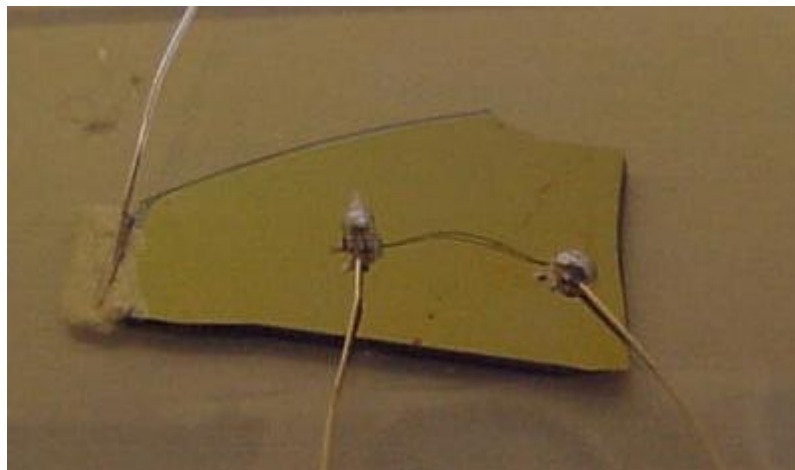
Electrospinning Nanofibers of Polyaniline and Polyaniline/(Polystyrene and Polyethylene Oxide)Blends

Dalším zdrojem je článek popisující experiment prováděný na Univerzitě Portoriko. Tentokrát autor zvlákněval čistý PANi, dále výše zmiňovaný kompozit PANi/PEO ze zdroje [13] a kompozit PANi/PS.

Čistý PANi byl vyrobený speciálně pro tuto studii. Jedná se o polyanilin protonovaný AMPSA (2-Acrylamido-2-ethyl-1-propanosulfonová kyselina). Zajímavým je postup, který byl zvolen pro tvorbu vláken. Dopovaný polymer se rozpustil v kyselině sírové a zvlákněvalo se pomocí elektrostatického zvláknování z jehly na vodní hladinu. Vlákná se pak nechala 12 hodin „odstát“, aby přešla kyselina sírová do vody a poté se sebrala na Si/SiO₂ destičku.[15]

Ostatní dva kompozity, tedy PANi/PEO a PANi/PS, autor vytvářel stejně, jako ve zdroji [13]. Pouze jednou přidával PEO a jednou PS. V tomto článku už je podrobně rozepsána příprava obou vzorků, včetně přesných navážek a objemů rozpouštědla. Jako rozpouštědlo je zde používán chloroform (jako ve zdroji [13]). Zvláknování bylo prováděno elektrostaticky při napětí 15 kV.

Konduktivita zde byla měřena pouze u čistého PANi. Autor naměřil hodnotu 0,76 S/cm a použil zřejmě přímou metodu (z článku to není úplně zřejmé). Měřila se konduktivita jednoho vlákna, jehož průměr byl zhruba 10 μm . Autor tedy nejspíše vycházel ze znalosti délky a průřezu vlákna (obr. 20).



Obr. 20 Vzorek vlákna čistého PANi, připraveného pro měření dvoubodovou metodou. Na koncích vlákna jsou připájeny měděné dráty a měří se odpor vzorku. [15]

U PANi/PEO a PANi/PS konduktivita měřena nebyla (má být předmětem dalšího zkoumání). Pouze je zde porovnán průměr vláken jednotlivých vzorků. Uvádí se zde, že PS je vhodnější složkou než PEO, pokud se pokoušíme vytvořit vlákna s průměrem menším než 100 nm. [15]

Electrospinning polymer nanofibers – electrical and optical characterization

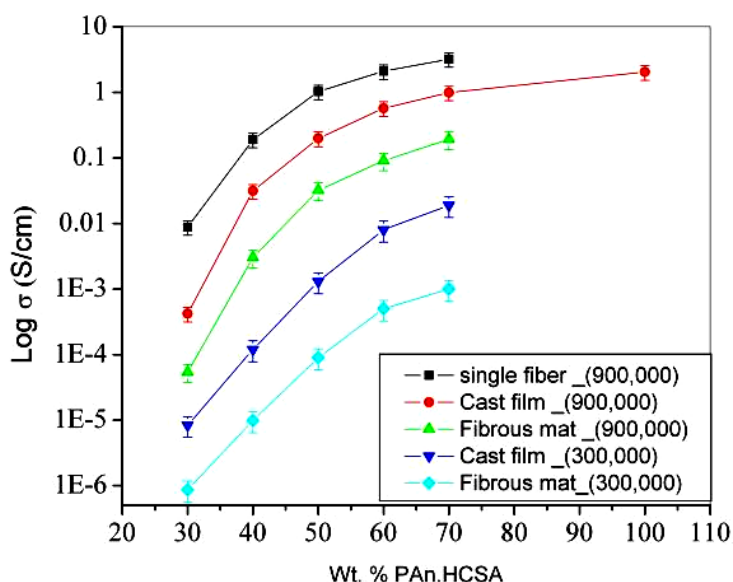
Dalším zdrojem, který bude představen v souvislosti s PANi/PEO, je disertační práce na téma *Elektrostaticky zvlákněná polymerní nanovláknna – elektrická a optická charakterizace* [16]. Práce byla obhájena na univerzitě v Ohio. Jak už název napovídá, autor se zabýval měřením elektrických a optických vlastností u elektrostaticky zvlákněných materiálů. Práce je velmi obsáhlá, proto zde budou uvedeny pouze pasáže, které blíže souvisí s tématem elektrické vodivosti.

Celou jednu kapitolu autor věnuje vodivým polymerním nanovláknům. Větší pozornost je zde věnována právě PANi. Uvádí se zde, že čistý PANi může dosahovat konduktivity až 100 S/cm. Pro polyanilinové kompozity se zde uvádí konduktivita od 10^{-10} do 10^1 S/cm, v závislosti na koncentraci vodivé složky. Dále se zde autor rozepisuje o oxidačních stavech PANi a zaměřil se poté na jeho emeraldinovou bázi.

Tuto formu PANi (modrá barva), která se jeví jako nevodivá, lze jednoduše převést na vodivou formu (charakteristická zelenou barvou) dopováním (protonováním) některou vhodnou kyselinou. Nejčastěji používanou je HCSA a jako nejvhodnější rozpouštědlo je zde uváděn chloroform. Práce tedy koresponduje se zdroji [13, 15].

V dalších kapitolách je podrobně popsána příprava vzorků, která je naprosto stejná jako u zdrojů [13, 15]. Autor však experimentuje s vlivem koncentrace dopovaného PANi na pozdější měření konduktivity. Také je testován vliv molekulové hmotnosti PEO na výslednou konduktivitu vzorku. Byly tedy vytvořeny dva druhy vzorků. V jednom případě byl použit PEO s $M_w = 300\,000$ g/mol a v druhém případě PEO s $M_w = 900\,000$ g/mol. Hmotnostní koncentrace dopovaného PANi byla vždy od 30 do 70 hm. %. [16]

Pro měření konduktivity byla zvolena metoda čtyřbodové sondy. Výsledné hodnoty byly zaznamenány do grafu, který je prezentován na obr. 21. V grafu je možné si všimnout, že byl porovnáván nanovláknenný vzorek a čistá nezvlákněná vrstva (cast film). Významný vliv na výslednou konduktivitu má i molekulová hmotnost PEO. Dále by bylo vhodné zde uvést některé konkrétní naměřené hodnoty. Pro vlákna s PEO ($M_w = 300\,000$ g/mol) byla nejvyšší naměřená hodnota 0,001 S/cm. Pro vlákna, kdy byl použit PEO ($M_w = 900\,000$), byla nejvyšší hodnota 0,192 S/cm. [16]



Obr. 21 Naměřená konduktivita převedená do logaritmické stupnice v závislosti na změně hmotnostního zastoupení PANi ve výsledných vláknech pro různé materiály (film, vláknenný materiál, jednotlivé vlákno) s různými molekulovými hmotnostmi PEO jako nosného polymeru. [16]

Conductive polypyrrole nanofibers via electrospinning: Electrical and morphological properties

Zkoumání elektrických vlastností polypyrrolových nanovláken, která byla vyrobena metodou elektrostatického zvlákňování, je předmětem dalšího představovaného článku [12].

Podařilo se vytvořit dva druhy vláken. Prvním jsou kompozitní nanovlákná vytvořená z polypyrrolu a polyethylenoxidu (PPy/PEO). Poměrem obou složek byli autoři schopni kontrolovat, jak průměr vláken, tak elektrickou konduktivitu výsledného materiálu. PEO zde byl využit jako nosič. Dokonce se podařilo vytvořit vlákna z čistého polypyrrolu, který byl schopný se rozpustit v organickém rozpouštědle (DMF) a byl dopován sulfosukcinátem sodným (NaDEHS).

Vlákna byla vyrobena elektrostatickým zvlákňováním, po kterém jejich průměr dosahoval zhruba 70–300 nm.

Elektrická vodivost byla měřena dvoubodovou metodou. Pro měření byly použity velmi přesné přístroje. Například pro měření proudu byl použit 602 Solid State Electrometer schopný měřit proudy až v řádu 10^{-11} A. U kompozitních nanovláken PPy/PEO byla naměřena konduktivita v rozmezí od $4,9 \cdot 10^{-8}$ do $1,2 \cdot 10^{-5}$ S/cm (v závislosti na koncentraci PPy) a u čistých PPy nanovláken $2,7 \cdot 10^{-2}$ S/cm. Rozdíl je tedy několik řádů. [12]

Direct-Write Drawing of Carbon Nanotube/Polymer Composite Microfibers

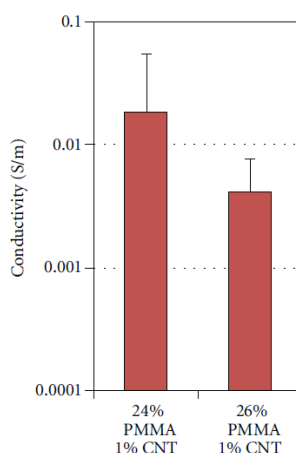
Tento článek se věnuje charakterizaci orientovaných vláken vyrobených metodou tažení. Jako zkoumaný materiál byla použita kompozitní mikrovlákná PMMA/MWCNT. Uhlíkové nanotrubic byly obsaženy v množství 1 hm. %. [17]

Byla vytvořena 1hm.% disperze uhlíkových nanotrubic v chlorbenzenu. V této disperzi byl rozpuštěn PMMA v hmotnostních koncentracích 24 a 26 %. Roztok byl nanášen pomocí injekční stříkačky a jehly. Vždy se nanasla kapka, ze které bylo taženo vlákno o definované délce (4, 8 a 16 mm). U těchto vláken pak byla úspěšně provedena charakterizace. [17]

Autoři porovnávali mimo jiné elektrickou konduktivitu vzorků. Pro stanovení elektrické vodivosti byla použita přímá metoda měření (kapitola 1.3.1). K tomu je třeba znát délku a průřez měřeného vlákna. Délku vlákna bylo možné jednoduše změřit

kterýmkoliv měřidlem. Průměr vláken byl změřen na třech místech pod elektronovým mikroskopem. [17]

Naměřené hodnoty je možné vidět v grafu na obr. 22.



Obr. 22 Naměřené hodnoty konduktivity kompozitních vláken získaných tažením z polymerního roztoku pro dvě různé koncentrace polymeru v roztoku [17]

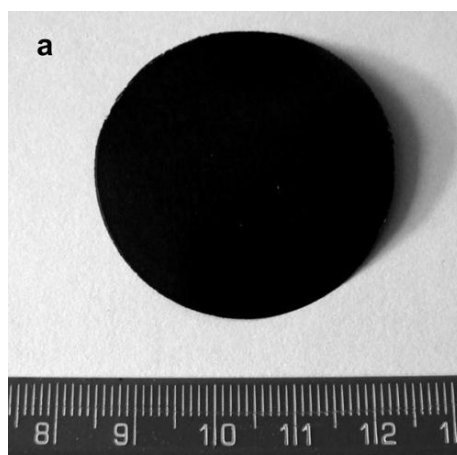
Freestanding bucky paper with high strength from multi-wall carbon nanotubes

Posledním článkem rešerše je článek věnující se charakterizaci mechanických a elektrických vlastností materiálu, který je zvaný jako bucky paper. Jedná se o plošný materiál vyrobený z uhlíkových nanotrubic.

Uhlíkové nanotrubic vysoké čistoty (vyrobené CVD metodou) byly funkcionalizovány ve směsi $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ (1:3). Suspenze byla následně vložena do centrifugy. Horní vrstva roztoku byla odstraněna. Zbylá suspenze byla poté promyta vodou a dále dispergována v destilované vodě. Suspenze uhlíkových nanotrubic se poté zfiltrovala přes polykarbonátovou membránu s póry o velikosti $0,2 \mu\text{m}$. Vznikla vrstva uhlíkových nanotrubic, která se nechala už pouze vysušit (obr. 23). [18] I tento materiál je možné považovat za nanovláknenný materiál. Orientace uhlíkových nanotrubic je v tomto případě bez působení dalších vnějších polí (např. magnetického pole) v rovině vzorku náhodná. Uhlíkové nanotrubic drží velmi pevnými van der Walsovými silami. Jedná se tedy o poměrně pevný, ohebný materiál.

Pro stanovení elektrické konduktivity byla použita metoda čtyřbodové sondy. Do výpočtů byl zahrnut geometrický faktor stanovený na základě referenčního vzorku

o známé konduktivitě. Hodnota naměřené konduktivity funkcionalizovaného bucky paperu se pohybovala v rozmezí 60–62 S/cm. [18]



Obr. 23 Vytvořený bucky paper [18]

Závěrečné shrnutí

Bylo zde uvedeno jen několik zdrojů, které byly nalezeny v internetových databázích elektronických časopisů (tento přehled měl sloužit jako náhled na současný stav studia v této oblasti). Většinou se jedná o články uveřejněné ve vědeckých časopisech (*Chemical Physics Letters*, *Polymer* atd..). Jako vodivé nanovláknenné materiály jsou použita většinou kompozitní vlákna – například PAN/MWCNT, PANi/PEO, PPy/PEO, PMMA/MWCNT. Výroba elektricky vodivého nanovláknenného materiálu, který by byl čistě z jednoho polymeru, je poměrně obtížná. Testována byla elektrostaticky zvlákněná nanovlákna, dále mikrovlákna vyrobená metodou tažení a materiál zvaný bucky paper. Některé druhy testovaných materiálů se jeví jako vhodné pro experimentální část této práce – PANi/PEO, tažená nanovlákna, bucky paper. Pro výrobu PAN/MWCNT je nutné výsledná nanovlákna zkarbonizovat alespoň při teplotě 800 °C, aby bylo vodivosti dosaženo. A u kompozitu PPy/PEO je nevýhodou složitější příprava polymerního roztoku, která byla v článku uvedena.

Je možné si všimnout, že autoři jednotlivých článků použili velmi podobné metody měření konduktivity (pokud zde byla uvedena). U dvou článků je jasně napsáno, že byla použita metoda čtyřbodové sondy (kapitola 1.3.3). U dalších pak uvádějí dvoubodovou metodu měření. Zde je nutnou uvést, že bylo téměř vždy pracováno s plošnými nanovláknennými materiály, čili při dvoubodovém měření museli využít stejného výpočtu jako u metody čtyřbodové sondy.

Z této hrubé analýzy vyplívá jako nejčastěji používaná metoda pro měření konduktivity právě metoda čtyřbodové sondy. Jak je uvedeno v kapitole 1.3.3, jedná se o poměrně neinvazivní metodu, která rychle poskytuje výsledky.

3. PRAKTICKÁ ČÁST

Praktická část této bakalářské práce se věnuje popisu výroby nanovláknenných materiálů s důrazem na získání elektricky vodivých materiálů, a zejména vyhodnocení měření jejich elektrické vodivosti provedených na několika vědeckých pracovištích v České republice. Byly otestovány všechny metody měření elektrické konduktivity, které byly popsány v teoretické části. První zahajující měření bylo provedeno na Fyzikálním ústavu Akademie věd ČR, kde byla otestována metoda Van der Pauw. Následovala série měření na Technické univerzitě v Liberci. Cílem bylo vytvoření měřicí přípravky pro měření Van der Pauw a podařilo se i otestovat dvoubodovou metodu na nanovlákněch vytvořených metodou tažení. Na Vysokém učení technickém na Ústavu elektrotechnologie v Brně bylo poté provedeno měření čtyřbodovou sondou ve spolupráci s Ing. Martinem Frkem, Ph.D. Cílem bylo jednotlivé metody vyhodnotit a porovnat.

3.1 PŘÍPRAVA NANOVLÁKENNÝCH MATERIÁLŮ

Nanovláknenné materiály jsou obecně vytvářeny zvlákněním polymerních roztoků, které nemají příliš velkou elektrickou vodivost. Bylo tedy nutné připravit takové polymerní roztoky, u kterých bude po zvláknění možné naměřit alespoň slabé elektrické odezvy. Tato kapitola se tedy věnuje popsání přípravy jednotlivých testovaných nanovláknenných materiálů. Jako vhodné materiály byla vybrána elektrostaticky zvlákněná kompozitní nanovláknena PANi/PEO (případně s přidáním MWCNT), bucky paper, kompozitní tažená vlákna z PANi/PS a tažená vlákna z PVA s přídavkem 0,5 a 2,5 hm. % MWCNT.

3.1.1 Příprava kompozitních nanovláken PANi/PEO

Kompozitní nanovláknena PANi/PEO byla vybrána na základě rešerše, jako vhodný materiál pro testování elektrické konduktivity. Všechny použité látky byly získány od firmy Sigma Aldrich. Vzorky byly vytvořeny ve dvou sadách (po třech vzorcích), jelikož v první sadě bylo poměrně mnoho nehomogenit v roztocích. Příprava však byla stejná.

Příprava roztoků

Bylo smícháno 0,5 g PANi ($M_w = 100\,000\text{ g/mol}$) a 0,63 g HCSA (camphorsulfonová kyselina). Látky byly rozpuštěny v 50 ml chloroformu. Roztok se nechal 24 hodin míchat na magnetickém míchadle. Poté byl roztok filtrován na Büchnerově nálevce přes filtrační papír, aby se eliminovaly velké nerozpuštěné částice PANi. Roztok vykazoval tmavě zelenou barvu, což naznačuje, že je přítomna vodivá forma PANi (obr. 24). Po filtraci byl roztok rozdělen na 3 vzorky (každý o objemu 14 ml).



Obr. 24 Zelený roztok PANi v chloroformu (před filtrací). Zelená barva naznačuje přítomnost vodivé formy PANi.

K prvnímu z nich bylo přidáno 0,18 g PEO ($M_w = 400\,000\text{ g/mol}$). Do druhého vzorku bylo přidáno stejné množství PEO ($M_w = 900\,000\text{ g/mol}$). Do třetího vzorku se přidalo 0,18 g PEO (400 000 g/mol) a 0,007 g (tedy zhruba 2 hm. %) MWCNT (Nanocyl 3150). Celá sada vzorků byla ponechána 24 hodin na magnetické míchačce.

U druhé sady vzorků byl kladen větší důraz na filtraci. Druhým rozdílem bylo použití PEO (900 000) u třetího vzorku (zároveň byl zmenšen podíl MWCNT zhruba na 1 hm. %).

Složení jednotlivých polymerních roztoků shrnuje tab. 1 a tab. 2.

Tab. 1 První sada vzorků

| Číslo vzorku | PANi [g] | PEO (400 000) [g] | PEO (900 000) [g] | MWCNT [g] |
|--------------|----------|-------------------|-------------------|-----------|
| 1.1 | 0,16 | 0,18 | / | / |
| 1.2 | 0,16 | / | 0,18 | / |
| 1.3 | 0,16 | 0,18 | / | 0,007 |

Tab. 2 Druhá sada vzorků

| Číslo vzorku | PANi [g] | PEO (400 000) [g] | PEO (900 000) [g] | MWCNT [g] |
|--------------|----------|-------------------|-------------------|-----------|
| 2.1 | 0,16 | 0,18 | / | / |
| 2.2 | 0,16 | / | 0,18 | / |
| 2.3 | 0,16 | / | 0,18 | 0,0022 |

Elektrostatické zvlákňování

Elektrostatické zvlákňování bylo prováděno z jehly v horizontálním směru pomocí injekční stříkačky. Pro konstantní dodávání polymerního roztoku byl použit dávkovač s nastavenou dávkovací rychlostí 5 ml/h. Na kovovou jehlu bylo přivedeno vysoké napětí (kladný zdroj, plnila funkci anody). Rovný kolektor byl pouze uzemněný. Vlákná byla nanášena na křemenné sklíčko pro pozdější lepší manipulaci se vzorkem.

V tab. 3 jsou uvedeny všechny údaje zaznamenané během procesu elektrostatického zvlákňování.

Tab. 3 Popis procesu zvlákňování

| Číslo vzorku | Napětí [kV] | Vzdálenost kolektoru [cm] |
|--------------|-------------|---------------------------|
| 1.1 | 18,5 | 16 |
| 1.2 | 11,5 | 20 |
| 1.3 | 10 | 18 |
| 2.1 | 17 | 20 |
| 2.2 | 11 | 20 |
| 2.3 | 7 | 20 |

V tab. 3 je vidět znatelný rozdíl mezi první a druhou sadou vzorků. U prvních vzorků byla zapotřebí menší vzdálenost kolektoru a vyšší napětí na anodě. Vzorek 1.1 jako jediný souvisle zvlákňoval. U vzorků 1.2 a 1.3 docházelo občas během procesu k tvorbě malých kapiček a jejich tmavší barva napovídala, že vlákna budou mít větší průměr. Vzorky byly podrobeny analýze na skenovacím elektronovém mikroskopu, kde byla potvrzena přítomnost nerozpuštěných částic. Zřejmě se částečně jednalo o PANi a částečně o vysráženou sůl HCSA. Přítomnost nerozpuštěných krystalků HCSA byla zřejmě způsobena nedostatečným vysušením baňky, do které se odebíral filtrát (baňka byla vymývána destilovanou vodou).

U druhé sady vzorků byla zachována konstantní vzdálenost kolektoru 20 cm. K tomu, aby byl proces zvlákňování rovnoměrný, stačilo menší elektrické napětí (v porovnání s první sadou). Při zvlákňování nedocházelo k tvorbě kapiček. Světlejší barva vzorků napovídala, že vlákna budou mít menší průměr než vzorky z první sady. Vzorek 2.3 je možné vidět na obr. 25 (PANi/PEO/MWCNT).

Všechny uvedené vzorky byly charakteristické svou zelenou barvou. To značilo přítomnost vodivé formy PANi.



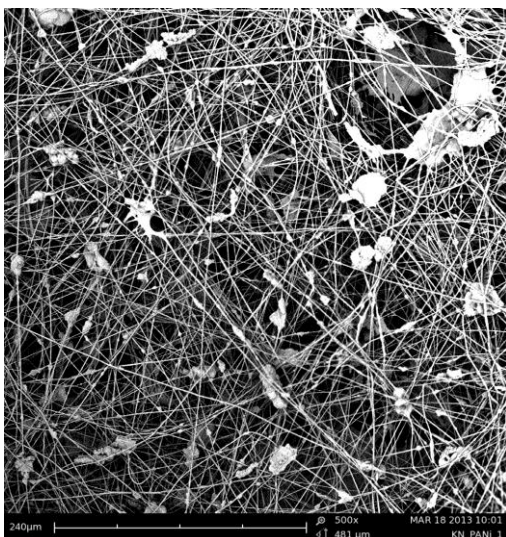
Obr. 25 Kompozitní elektrostaticky zvlákněná nanovláknna PANi/PEO/MWCNT (vzorek 2.3) nanesená na papíře a křemenném sklíčku

Charakterizace vláken pomocí skenovacího elektronového mikroskopu

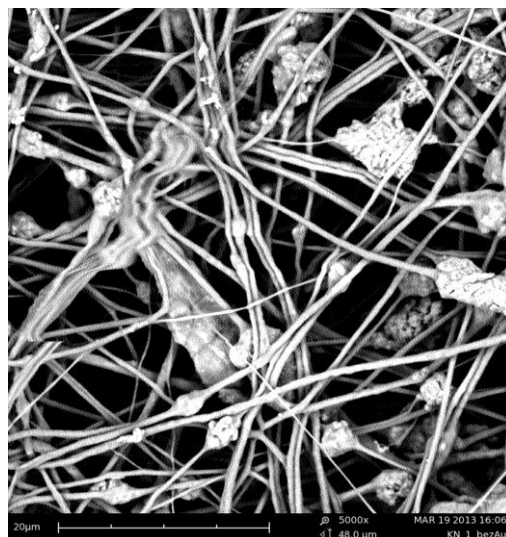
Všechny elektrostaticky zvlákněné vzorky byly podrobeny analýze na skenovacím elektronovém mikroskopu (SEM). Díky SEM bylo možné prohlédnout si strukturu vytvořeného materiálu a stanovit přibližné průměry vláken. Pro analýzu na SEM nebyly některé vzorky pokoveny, aby bylo možné jejich snímky porovnat se snímky vzorků, které pokoveny byly.

Na obr. 26–31 je možné porovnat snímky vláken z první a druhé sady vzorků.

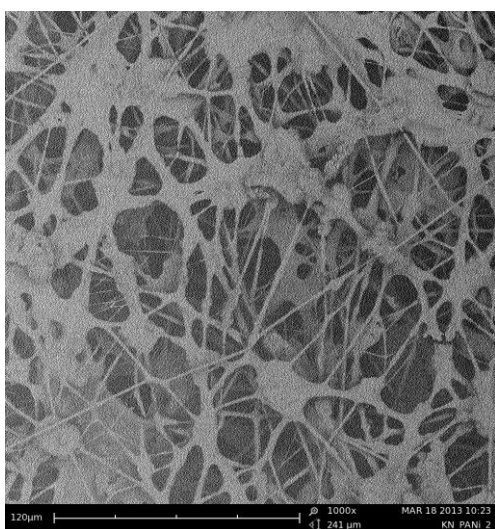
Na snímcích je patrné, že vzorky z první sady obsahují více shluků než vzorky ze sady druhé. Při orientačním měření bylo zjištěno, že vzorky 1.1–1.3 mají průměry vláken nad 1 μm . U vzorků 2.1–2.3 byly zjištěny průměry od 500 do 800 nm.



**Obr. 26 Vzorek 1.1
PANi/PEO (400 000). Měřítka 240 μm**



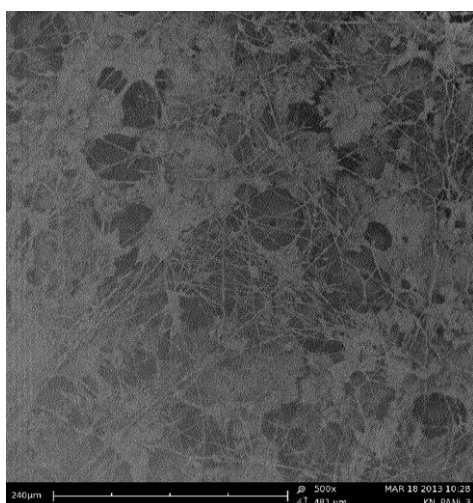
**Obr. 27 Nepokovený vzorek 2.1
PANi/PEO (400 000). Měřítka 20 μm**



**Obr. 28 Nepokovený vzorek 1.2
PANi/PEO (900 000). Měřítka 120 μm**



**Obr. 29 Nepokovený vzorek 2.2
PANi/PEO (900 000). Měřítka 120 μm**



**Obr. 30 Nepokovený vzorek 1.3
PANi/PEO/MWCNT. Měřítka 240 μm**



**Obr. 31 Obr. 31 Nepokovený vzorek 2.3
PANi/PEO/MWCNT. Měřítka 120 μm**

Zároveň je možné si všimnout, že obr. 28 a 30 jsou mírně rozmazané. To bylo způsobeno nesprávným nastavením elektronového mikroskopu. U ostatních snímků už je dosaženo poměrně dobrého kontrastu. Je nutno říci, že většina vzorků nebyla před umístěním na SEM pokovena, což naznačuje, že by vlákna měla být alespoň částečně elektricky vodivá.

Na všech snímcích jsou jasně patrné nerozpuštěné částice PANi. Pro úplnou eliminaci těchto pevných částí by bylo nutné provést preciznější filtraci.

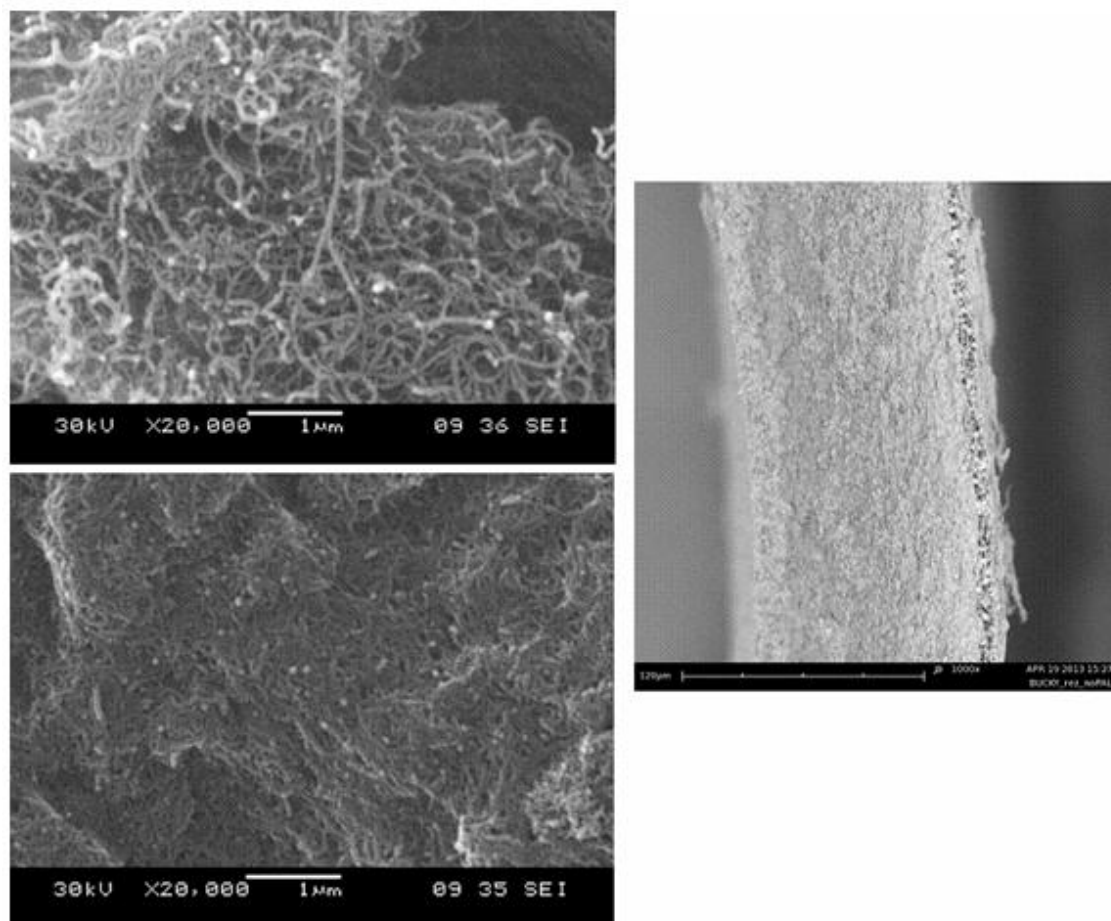
3.1.2 Příprava materiálu BUCKY PAPER

Vrstva z uhlíkových nanotubic zvaná bucky paper (tedy papír z uhlíkových nanotubic) byla vytvořena Jarmilem Laňkou z Fakulty textilní na Technické univerzitě v Liberci. Autor se zabýval touto uhlíkovou vrstvou v rámci své diplomové práce.

Výroba této uhlíkové vrstvy byla prováděna v několika krocích. Bylo naváženo 0,125 g vícestěnných uhlíkových nanotubic (Nanocyl NC 7000, průmyslově dodávaný produkt), které byly převedeny do 100 ml destilované vody s přidavkem povrchové aktivní látky (0,5 % neionogenní Triton X-110). Uhlíkové nanotubice obsahují přibližně 10 % neuhlíkových materiálů (nejspíše oxidů kovů, jak uvádí výrobce). Tyto oxidy kovů jsou zřejmě jak katalyzátory, tak zbytky substrátu z výroby uhlíkových nanotubic. Poté se disperze filtrovala na Büchnerově nálevce přes polyuretanový nanovlákný filtr. Cílem bylo zachycení tubic na filtru. Výsledným produktem byla vrstva z uhlíkových nanotubic (obr. 32), která se nechala 7 dní vysoušet. Střední hodnota tloušťky vrstvy dosahovala hodnoty 0,185 mm (tloušťka měřena na elektronovém mikroskopu, obr. 33).



Obr. 32 Vrstva z uhlíkových nanotubic bucky paper



Obr. 33 SEM snímky původních uhlíkových nanotrubic NC 7000 (vlevo nahoře) použitých pro výrobu bucky paperu – podélný pohled (vlevo dole), lom s viditelnou PUR nanovláknennou vrstvou, přes kterou se vzorek filtroval (napravo).

3.1.3 Příprava roztoků pro výrobu tažených vláken

Výrobou vláken vytvořených metodou tažení se zabývá Ing. Jana Bajáková v rámci své disertační práce na Fakultě textilní na Technické univerzitě v Liberci.

Pro měření byly vytvořeny dva druhy roztoků – 33% roztok PVA s uhlíkovými nanotubicemi a 40% roztok PS rozpuštěný v disperzi PANi (disperze stabilizovaná v xylenu).

V případě PVA byly vytvořeny 2 roztoky s různými koncentracemi uhlíkových nanotrubic, které byly vyrobené firmou Nanocyl (0,5 hm. % a 2,5 hm. %). Do destilované vody se navázilo potřebné množství nanotrubic. Ty pak byly rozdispergovány za pomoci ultrazvuku po dobu 3 minut. Poté byl přidán polymer PVA (Mowital, Kuraray, $M_w = 67\ 000$) tak, aby výsledná koncentrace roztoku byla

33 %. Roztok byl posléze zahříván na vodní lázni při teplotě 70 °C a průběžně míchán po dobu přibližně 1 hodiny.

Pro přípravu druhého druhu roztoku je potřeba pouze disperze PANi stabilizovaná v xylenu (připravena RNDr. Jaroslavem Stejskalem, CSc. z Ústavu makromolekulární chemie AV ČR) a PS ($M_w = 350\,000$). Polymerní roztok je vytvořen pouhým smícháním těchto dvou složek na koncentraci 40 hm. %. Samovolné rozpouštění pak trvá přibližně 24 hodin.

Vlákna byla vytvořena metodou tažení (kapitola 1.1.2) až těsně před měřením. Nanesena byla přímo na speciální měřicí přípravek.

3.2 MĚŘENÍ ELEKTRICKÉ KONDUKTIVITY

Samotnému měření elektrické konduktivity předcházelo několik dní příprav a několik různých návrhů uspořádání měřicího zařízení. Ve spolupráci s Ing. Pavlem Pokorným, Ph.D. byly vytvořeny měřicí přípravky, na kterých byly experimenty prováděny. Testovány byly metody Van der Pauw a dvoubodová metoda měření. Metoda čtyřbodové sondy byla testována na čtyřbodové hlavici od americké firmy Jandel na Vysokém učení technickém v Brně. Měření v tamějších laboratořích bylo prováděno za asistence Ing. Martina Frka, Ph.D.

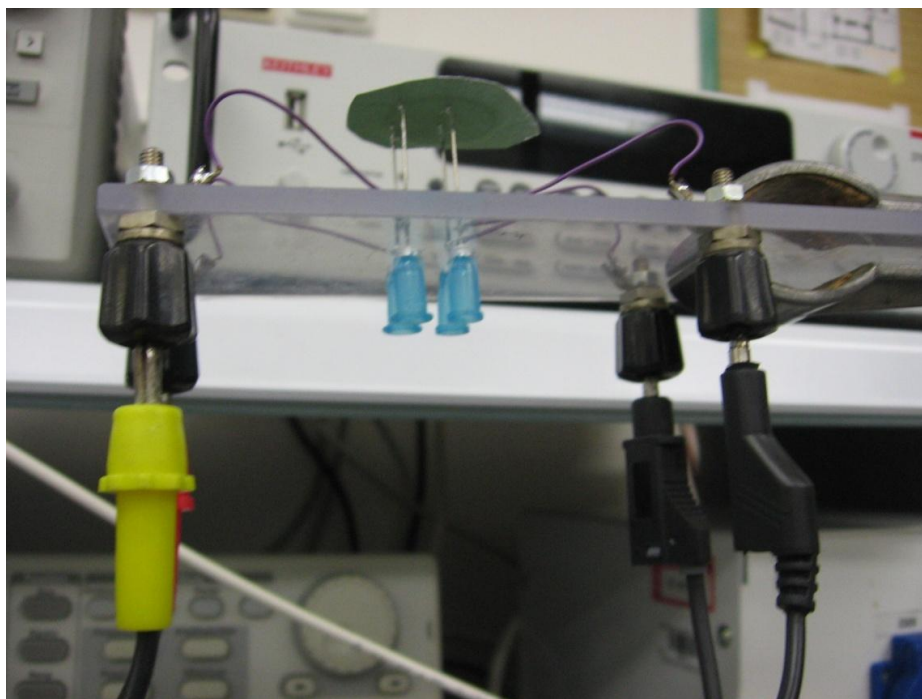
3.2.1 Měření metodou Van der Pauw

Výroba měřicího přípravku

Jako vhodný materiál pro nástavec měřicího přípravku byl vybrán PC (polykarbonát). Destička byla uříznuta na délku přibližně 15 cm a šířku zhruba 8 cm. Pomocí frézy byly zahlazeny boční hrany. Použitím stojanové vrtačky byly do destičky vyvrtány 4 malé díry o průměru několika milimetrů. Díry byly po vyvrtání ve čtvercovém uspořádání. Takto byl získán nástavec pro elektrody.

Po vytvoření nosného nástavce byly vyvrtanými dírami prostrčeny 4 injekční jehly, které zde slouží jako elektrody. Plastové zakončení jehel mělo přibližně o desetinu milimetru větší průměr, než byl průměr vyvrtaných děr. Jehly tedy nebylo potřeba nijakým způsobem dále fixovat.

Nyní už zbývalo vytvořit pouze vstupy, do kterých by bylo možné zapojit kabely s banánky. Toho bylo dosaženo provrtáním dalších čtyř děr v konstantní vzdálenosti (přibližně 6 cm) od každé elektrody. Do těchto děr byly připevněny svorky s banánkovými vstupy. Každá svorka byla poté propojena měděným drátem s příslušnou elektrodou. Drátky byly ke svorce/elektrodě připájeny pomocí cínu. Výsledný měřicí přípravek pro metodu Van der Pauw je vyfocen na obr. 34 (na elektrodách je nakontaktován vzorek pro měření).



Obr. 34 Měřicí přípravek pro metodu Van der Pauw navržený a sestavený v rámci řešení této bakalářské práce

Experimentální část

Metoda Van der Pauw byla poprvé otestována na Fyzikálním ústavu Akademie věd ČR. Byly testovány vzorky PAN nanovláken s 1 % a 2 % nanotubic. Dále pak nanovlákná PAN s tenkou (několik nanometrů) vrstvou zlata. Vzorek byl nalepen na destičce z křemíku a kontakty byly do rohů vzorku připájeny Indiem při teplotě okolo 300 °C. Bohužel se nepodařilo naměřit žádné hodnoty, protože přístroje, které byly na pracovišti používány, slouží pro měření polovodičů. Vybrané vzorky se jevily jako nevodivé. Pouze vzorek s vrstvou zlata vykazoval určité hodnoty, které však nebyly stabilní. Jednalo se o první pokusné měření, které mělo za cíl především seznámení s touto metodou. Po této zkušenosti byly vybrány a zhotoveny vhodnější vzorky

(kapitola 2.1.1–2.1.3) a vytvořen vyhovující měřicí přípravek (kapitola 2.2.1). Další popis experimentální části (v rámci této kapitoly) už se týká pouze měření provedených v Liberci.

Měření metodou Van der Pauw je detailně popsáno v kapitole 1.3.4. Dvě sousední elektrody byly použity jako proudové a na protějších dvou se měřilo napětí (u všech čtyř možných kombinací). Pro každý vzorek byly tedy získány 4 dvojice hodnot napětí a proudu. Pro měření první sady vzorků postačily ruční digitální multimetry. Jako ampérmetr byl použit multimetr Omega TrueRMS Supermetr a jako voltmetr byl použit multimetr Fluke 187 True RMS. Pro generování zdrojového napětí byl použit laboratorní zdroj Statron typ 229.

Pro druhou sadu vzorků bylo potřeba změřit proud, který se pohyboval v desítkách nanoampér. Proto bylo měření provedeno v laboratoři měřicí techniky pod Fakultou mechatroniky, informatiky a mezioborových studií, kde je k dispozici stolní multimetr Keithley 3706 s přesností 10^{-12} A. Pro měření proudu postačil rovněž ruční digitální multimetr Fluke 187 True RMS. Jako zdroj byl tentokrát použit Agilent E5631A.

Vzorek byl vždy položen na čtveřici elektrod a poté nakontaktován Galliem-Indiem (Sigma Aldrich).

Jako referenční vzorek byla použita vrstva alobalu z hliníku. Naměřená hodnota rezistivity byla poté porovnána s tabulkovou hodnotou pro hliník. Naměřené hodnoty pro tento vzorek jsou uvedeny v tab. 4. Data byla zpracována v programu Microsoft Office Excel 2007.

Tab. 4 Naměřené hodnoty pro hliníkovou fólii (alobal)

| | | Hliník (ref) | | | h=1E-5 | | |
|------------|---|--------------|----------|----------|----------|----------|-------------|
| | | I [A] | U [V] | R [Ω] | Rp [Ω] | Rs [Ω] | ρ [Ω.m] |
| horizontal | 1 | 6,09E-02 | 4,00E-05 | 6,57E-04 | 6,73E-04 | 2,88E-03 | 2,88363E-08 |
| | 2 | 6,09E-02 | 4,20E-05 | 6,89E-04 | | | |
| vertical | 3 | 6,09E-02 | 3,70E-05 | 6,08E-04 | 5,99E-04 | | |
| | 4 | 6,09E-02 | 3,60E-05 | 5,91E-04 | | | |
| | | | | průměr | 6,36E-04 | | |

Z tabulky vyplývá, že byly naměřeny 2 dvojice hodnot (napětí a proudu) v horizontálním a vertikálním směru. Pomocí Ohmova zákona byly vypočteny hodnoty odporů, které byly pro každý směr zprůměrovány. Nakonec byla zprůměrována i dvojice směrových odporů R_p . Tato hodnota odporu byla dosazena do vzorce (30). Pro

změření tloušťky vrstvy bylo použito digitální mikrometrické posuvné měřítko ($h_{Al} = 10^{-5}$ m). Získaná hodnota rezistivity ρ byla takřka stejná, jako je tabulková hodnota pro hliník ($\rho_{Al} = 2,62 \cdot 10^{-8} \Omega \cdot m$). Bylo tedy ověřeno, že metoda správně funguje pro kovové vrstvy, které splňují všechny požadavky na vzorek (konstantní tloušťka, neporušená souvislá vrstva).

Stejným způsobem byla stanovena konduktivita všech plošných nanovlákných vzorků – PANi/PEO a bucky paperu. U těchto vrstev byla tloušťka měřena pod elektronovým mikroskopem. Vzorek byl před měřením zmrazen v dusíku a poté rozlomen. Vzorek 1.1 nebylo možné použitými přístroji změřit. U zbylých pěti (1.2–2.3) vzorků a bucky paperu už byla konduktivita stanovena. Všechny naměřené a vypočtené hodnoty jsou uvedeny v tabulkách 5–10.

Tab. 5 Vzorek 1.2

| | | PANi/PEO (900 000) | | | h= 60,9 μm | | |
|------------|---|--------------------|----------|----------|------------|----------|-------------------------|
| | | I [A] | U [V] | R [Ω] | Rp [Ω] | Rs [Ω] | σ [S.cm ⁻¹] |
| horizontal | 1 | 1,72E-06 | 4,00E-05 | 2,33E+01 | 1,61E+04 | 1,99E+05 | 8,25 |
| | 2 | 1,40E-05 | 4,50E-01 | 3,23E+04 | | | |
| vertical | 3 | 2,40E-05 | 1,769 | 7,36E+04 | 8,96E+04 | | |
| | 4 | 2,77E-06 | 2,93E-01 | 1,06E+05 | | | |
| | | | | průměr | 5,29E+04 | | |

Tab. 6 Vzorek 1.3

| | | PANi/PEO/MWCNT (2 % hm.) | | | h= 97,4 μm | | | |
|------------|---|--------------------------|----------|----------|------------|----------|-------------------------|--|
| | | I [A] | U [V] | R [Ω] | Rp [Ω] | Rs [Ω] | σ [S.cm ⁻¹] | |
| horizontal | 1 | 6,76E-04 | 8,61E-01 | 1,27E+03 | 1,25E+03 | 5,08E+03 | 2,02E+02 | |
| | 2 | 7,64E-05 | 9,35E-02 | 1,22E+03 | | | | |
| vertical | 3 | 1,06E-03 | 1,0508 | 9,91E+02 | 9,92E+02 | | | |
| | 4 | 7,62E-05 | 7,56E-02 | 9,93E+02 | | | | |
| | | | | průměr | 1,12E+03 | | | |

Tab. 7 Vzorek 2.1

| | | PANi/PEO (400 000) | | | h= 20,1 μm | | |
|------------|---|--------------------|----------|----------|------------|----------|------|
| | | I [A] | U [V] | R [Ω] | Rp [Ω] | | |
| horizontal | 1 | 7,14E-09 | 3,10E-03 | 4,34E+05 | 6,31E+05 | 2,74E+06 | 1,81 |
| | 2 | 1,48E-08 | 1,22E-02 | 8,27E+05 | | | |
| vertical | 3 | 1,24E-08 | 6,10E-03 | 4,92E+05 | 5,79E+05 | | |
| | 4 | 6,75E-09 | 4,50E-03 | 6,67E+05 | | | |
| | | | | průměr | 6,05E+05 | | |

Tab. 8 Vzorek 2.2

| | | PANi/PEO (900 000) | | | h= 14,3 μm | | |
|------------|---|--------------------|----------|----------|------------|----------|------|
| | | I [A] | U [V] | R [Ω] | Rp [Ω] | | |
| vertical | 1 | 1,74E-08 | 1,43E-02 | 8,24E+05 | 5,73E+05 | 1,54E+06 | 4,55 |
| | 2 | 1,67E-08 | 5,40E-03 | 3,23E+05 | | | |
| horizontal | 3 | 1,94E-08 | 2,10E-03 | 1,08E+05 | 1,80E+05 | | |
| | 4 | 2,85E-08 | 7,20E-03 | 2,53E+05 | | | |
| | | | | průměr | 3,77E+05 | | |

Tab. 9 Vzorek 2.3

| | | PANi/PEO/MWCNT (1 % hm.) | | | h= 16,3 μm | | |
|------------|---|--------------------------|----------|----------|------------|----------|-------------------------|
| | | I [A] | U [V] | R [Ω] | Rp [Ω] | Rs [Ω] | σ [S.cm ⁻¹] |
| horizontal | 1 | 2,48E-08 | 1,20E-03 | 4,84E+04 | 7,25E+05 | 2,42E+06 | 2,54 |
| | 2 | 1,57E-09 | 2,20E-03 | 1,40E+06 | | | |
| vertical | 3 | 2,58E-08 | 1,18E-03 | 4,57E+04 | 3,99E+05 | | |
| | 4 | 1,01E-09 | 7,60E-04 | 7,52E+05 | | | |
| | | | | průměr | 5,62E+05 | | |

Tab. 10 Bucky paper

| | | Bucky paper | | | h=0,185 mm | Rs [Ω] | σ [S.cm ⁻¹] |
|------------|---|-------------|----------|----------|------------|----------|-------------------------|
| | | I [A] | U [V] | R [Ω] | Rp [Ω] | | |
| horizontal | 1 | 1,14E-03 | 3,23E-04 | 2,83E-01 | 2,81E-01 | 1,88E+00 | 2,87E+05 |
| | 2 | 1,80E-03 | 5,01E-04 | 2,78E-01 | | | |
| vertical | 3 | 2,31E-03 | 1,38E-03 | 5,96E-01 | 5,94E-01 | | |
| | 4 | 8,30E-04 | 4,92E-04 | 5,93E-01 | | | |
| | | | | průměr | 4,38E-01 | | |

Jak je vidět, vzorky z první sady mají mnohem větší elektrickou vodivost, než mají vzorky ze sady druhé. Bylo očekáváno navýšení vodivosti u vzorků s uhlíkovými nanotrubicemi. To se však stalo pouze u vzorku 1.3. Je vidět, že se hodnoty jednotlivých odporů u některých vzorků velmi liší. Z toho lze usuzovat, že vzorky nebyly příliš homogenní. Dále je možné si všimnout, že nanovlákná s PEO ($M_w = 900\,000$ g/mol) mají lepší vodivost než nanovlákná s PEO ($M_w = 400\,000$ g/mol). Absolutně největší vodivost měl materiál bucky paper s vodivostí v řádech 10^5 S/cm.

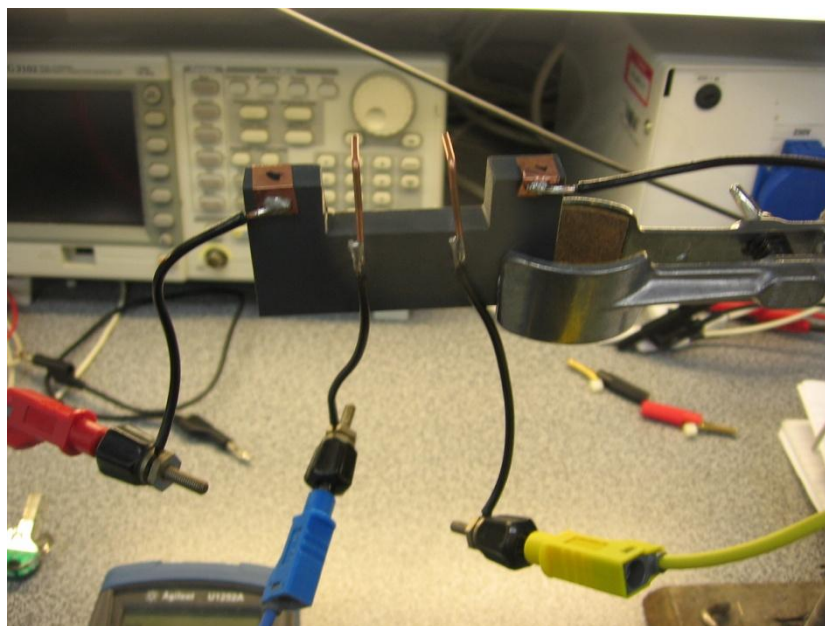
3.2.2 Dvoubodová metoda

Výroba měřicích přípravků

Pro výrobu nástavců měřicích přípravků byly vybrány destičky z PVC. Hrany destičky byly pečlivě zbroušeny frézou. Na jedné straně destičky byl vždy frézou vybroušen žlábek. Poté byly pomocí stojanové vrtačky vyvrtány pod každým žlábkem 2 díry. Nástavce byly hotovy.

Poté byly nastříhány měděné dráty (každý o délce 4,5 cm), které byly ohnuty v pravých úhlech do tvaru „U“. Dráty pak byly zasunuty do vyvrtaných děr. Průměr každé díry byl zhruba o 0,1 mm menší, než byl průměr použitých drátů. Vnitřní napěťové elektrody byly tedy hotovy. Zbývalo ještě vyřešit připevnění krajních proudových elektrod. Jelikož budou přípravky použity pro měření tažených nanovláken, bylo rozhodnuto, že se pro kontaktování použije měděná lepicí páska (kapka bude nanášena přímo na pásku).

Dále bylo nutné přípravky přizpůsobit pro zapojení banánků. Byly nastříhány další měděné dráty, které byly pomocí cínu připájeny jednou stranou k měděné lepicí pásce (respektive napěťovému drátu). Na druhou stranu drátu byla jednoduše připevněna elektrická svorka se vstupem pro banánek. Celý měřicí přípravek je možné vidět na obr. 35.



**Obr. 35 Měřicí přípravek pro dvoubodovou metodu navržený a konstruovaný
v rámci řešení této bakalářské práce**

Experimentální část

Dvoubodová metoda byla použita pro měření elektrické konduktivity lineárních vzorků (viz kapitola 1.3.2). Měřila se tedy vodivost jednoho vlákna. Pro testování byla použita vlákna vyrobená metodou tažení.

Kapka roztoku byla nanесena na měděnou lepicí pásku měřicího přípravku. Pomocí injekční jehly bylo vytaženo jedno vlákno, přetaženo přes napěťové elektrody a přeneseno na měděnou pásku na druhé straně přípravku.

Jako zdroj byl použit Agilent E5631A. Pro přesné měření proudu byl opět použit stolní multimetr Keithley 3706. Jako voltmetr byl použit digitální multimetr Agilent U1252A.

Proud byl tedy veden přes měděné pásky a bylo měřeno napětí na vlákně. Z toho byl vypočten odpor. Délka vlákna (mezi napěťovými elektrodami) byla změřena digitálním posuvným měřítkem. Průměr vláken byl poté změřen na SEM. Pro výpočet byl pak použit vzorec (24).

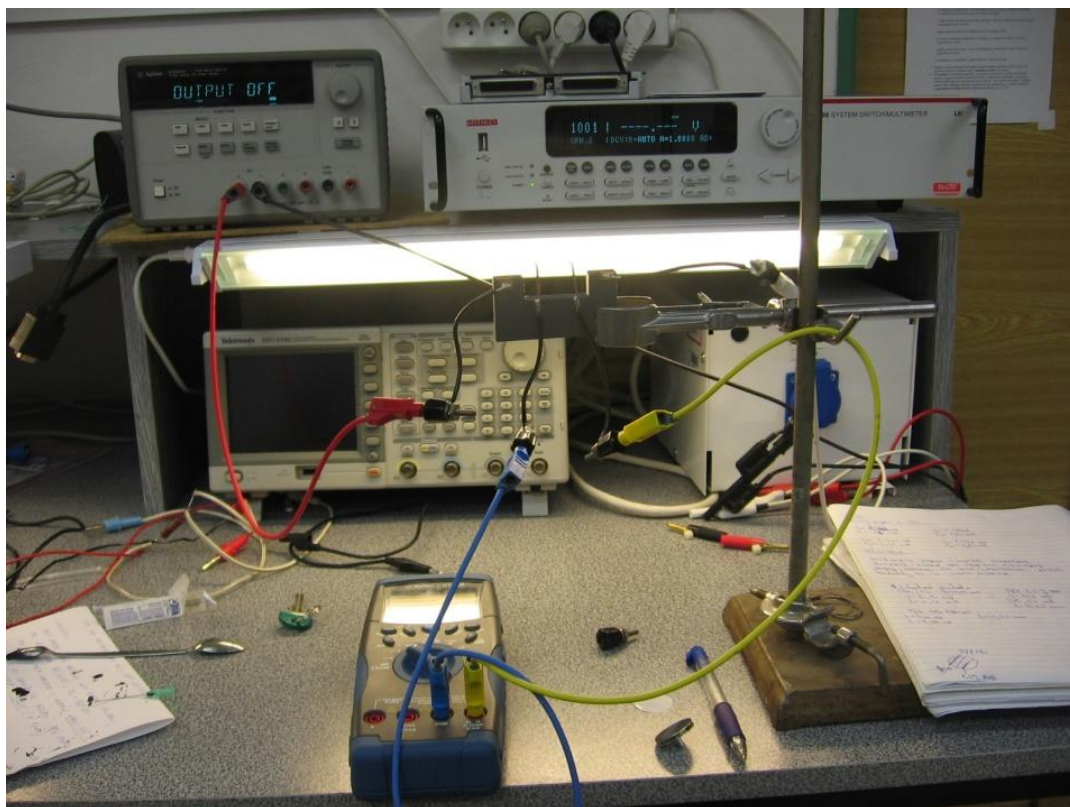
Proměřeny byly celkem tři vzorky. Jednalo se o PVA s 0,5 a 2,5 % uhlíkových nanotubic (vztaženo na množství polymeru). Dále byl měřen kompozit PANi/PS. Všechny naměřené a vypočtené hodnoty je možné vidět v tab. 11.

Z tabulky je vidět, že PVA s menším procentuálním množstvím uhlíkových nanotubic má menší elektrickou konduktivitu, než vzorek s vyšším procentem. Největší konduktivitu měl vzorek PANi/PS.

Tab. 11 Hodnoty pro měření dvoubodovou metodou

| | PVA/MWCNT (0,5 %) | PVA/MWCNT (2,5 %) | PANi/PS |
|----------------|-------------------|-------------------|----------|
| L [m] | 2,46E-02 | 1,99E-02 | 2,14E-02 |
| U [V] | 3,60E-01 | 2,10E-03 | 8,30E-03 |
| I [A] | 1,70E-10 | 1,30E-10 | 4,56E-09 |
| d [m] | 9,30E-06 | 1,91E-05 | 4,52E-05 |
| σ [S/m] | 1,71E-01 | 4,28E+00 | 7,33E+00 |

Celou měřicí aparaturu je možné si prohlédnout na obr. 36.



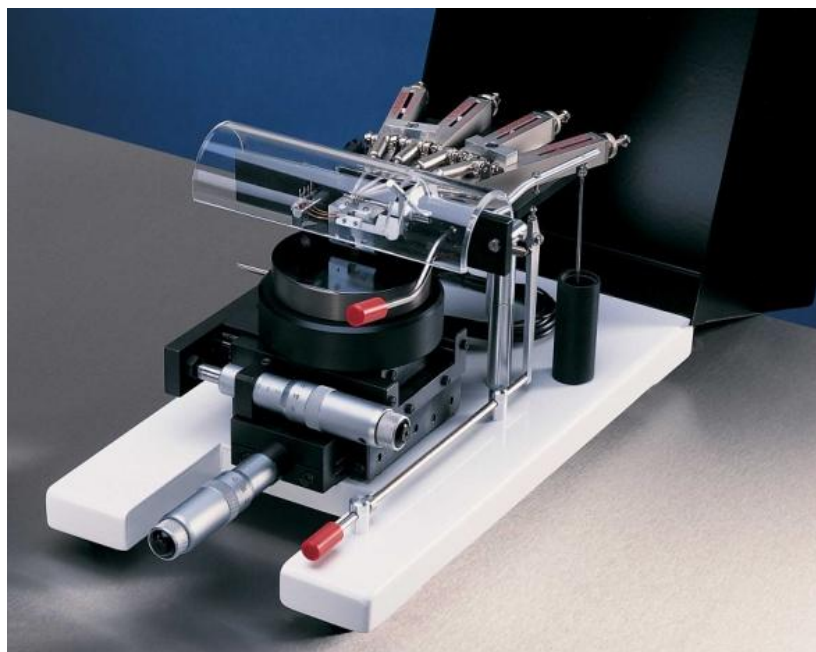
Obr. 36 Měřicí aparatura pro dvoubodovou metodu (navržená v rámci řešení této bakalářské práce)

3.2.3 Měření metodou čtyřbodové sondy

Měření metodou čtyřbodové sondy bylo provedeno na Ústavu elektrotechnologie na Vysokém učení technickém v Brně. K měření byla použita universální čtyřbodová sonda od americké firmy Jandel (obr. 37). Na sondě bylo možné měnit přítlak jednotlivých hrotů. Další výhodou je samostatné spuštění (s konstantní rychlostí) na vzorek. Pro eliminaci vnitřního fotoefektu (z vnějšího záření) je možné celou sondu uzavřít poklopem.

Hlavice sondy je propojena s ovládacím zařízením Jandel model RM3. Toto zařízení funguje zároveň jako zdroj s konstantním proudem. Jednoduše je navolen proud, který má vzorkem protékat, a vnitřními hroty je měřeno napětí.

Vzorek je v tomto případě nakontaktován pouhým přitlakem hrotů. Vzdálenost mezi jednotlivými hroty byla 1 mm.



Obr. 37 Univerzální sonda od firmy Jandel [19]

Testována byla druhá sada plošných nanovláčkových vzorků PANi/PEO (kapitola 2.1.1). Jednalo se tedy o stejné vzorky, které byly použity pro měření metodou Van der Pauw. Hodnoty pak bude možné porovnat. Pro každý vzorek bylo provedeno 10 měření na různých místech. Naměřené (a vypočtené) hodnoty jsou uvedeny v tab. 12–14.

Tab. 12 Hodnoty pro PANi/PEO (400 000)

| PANi/PEO (400 000) | | h = 20,1 μm |
|-------------------------|----------|-------------|
| I [A] | 2,00E-08 | |
| č. měření | U [V] | R [Ω] |
| 1 | 9,59E-01 | 4,79E+07 |
| 2 | 1,16E+00 | 5,80E+07 |
| 3 | 1,17E+00 | 5,85E+07 |
| 4 | 1,12E+00 | 5,61E+07 |
| 5 | 1,04E+00 | 5,22E+07 |
| 6 | 1,15E+00 | 5,77E+07 |
| 7 | 9,54E-01 | 4,77E+07 |
| 8 | 9,13E-01 | 4,56E+07 |
| 9 | 1,05E+00 | 5,27E+07 |
| 10 | 9,06E-01 | 4,53E+07 |
| Rp [Ω] | | 5,22E+07 |
| Rs | | 2,37E+08 |
| σ [S.cm ⁻¹] | | 0,021 |

Tab. 13 Hodnoty pro PANi/PEO (900 000)

| PANi/PEO (900 000) | | h = 14,3 μm |
|--|----------|------------------------|
| I [A] | 2,00E-08 | |
| č. měření | U [V] | R [Ω] |
| 1 | 6,55E-01 | 3,28E+07 |
| 2 | 6,71E-01 | 3,35E+07 |
| 3 | 5,89E-01 | 2,95E+07 |
| 4 | 6,41E-01 | 3,21E+07 |
| 5 | 6,44E-01 | 3,22E+07 |
| 6 | 6,78E-01 | 3,39E+07 |
| 7 | 6,42E-01 | 3,21E+07 |
| 8 | 6,80E-01 | 3,40E+07 |
| 9 | 6,75E-01 | 3,37E+07 |
| 10 | 6,60E-01 | 3,30E+07 |
| Rp [Ω] | | 3,27E+07 |
| Rs | | 1,48E+08 |
| σ [$\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$] | | 0,047 |

Tab. 14 Hodnoty pro PANi/PEO/MWCNT

| PANi/PEO (900 000)/MWCNT | | h = 16,3 μm |
|--|----------|------------------------|
| I [A] | 2,00E-08 | |
| č. měření | U [V] | R [Ω] |
| 1 | 8,40E-01 | 4,20E+07 |
| 2 | 7,80E-01 | 3,90E+07 |
| 3 | 7,26E-01 | 3,63E+07 |
| 4 | 6,68E-01 | 3,34E+07 |
| 5 | 8,43E-01 | 4,22E+07 |
| 6 | 7,51E-01 | 3,75E+07 |
| 7 | 8,09E-01 | 4,04E+07 |
| 8 | 7,14E-01 | 3,57E+07 |
| 9 | 7,70E-01 | 3,85E+07 |
| 10 | 7,39E-01 | 3,69E+07 |
| Rp [Ω] | | 3,82E+07 |
| Rs | | 1,73E+08 |
| σ [$\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$] | | 0,035 |

Je vidět, že vzorek s PEO ($M_w = 900\,000\text{ g/mol}$) má opět vyšší vodivost, než vzorek s PEO ($M_w = 400\,000\text{ g/mol}$). U vzorku 2.3 nedošlo k očekávanému zvýšení vodivosti.

4. DISKUZE VÝSLEDKŮ

Bylo provedeno několik měření, při kterých byly otestovány 3 známé metody používající se pro měření vodivosti. Pro metodu čtyřbodové sondy a metodu Van der Pauw byly použity stejné vzorky, čili je možné je mezi sebou porovnat. Data získaná dvoubodovou metodou měření je možné porovnat alespoň mezi sebou.

Získané hodnoty konduktivity shrnuje tabulka 15.

Tab. 15 Získané hodnoty konduktivity

| Materiál | Van der Pauw | Čtyřbodová sonda | Dvoubodová metoda |
|--------------------|---------------------|-------------------------|--------------------------|
| PANi/PEO (400 000) | nezměřeno | / | / |
| PANi/PEO (900 000) | 8,25 S/cm | / | / |
| PANi/PEO/MWCNT | 202 S/cm | / | / |
| PANi/PEO (400 000) | 1,81 S/cm | 0,021 S/cm | / |
| PANi/PEO (900 000) | 4,55 S/cm | 0,047 S/cm | / |
| PANi/PEO/MWCNT | 2,54 S/cm | 0,035 S/cm | / |
| PVA/MWCNT (0,5 %) | / | / | 0,171 S/m |
| PVA/MWCNT (2,5 %) | / | / | 4,25 S/m |
| PANi/PS | / | / | 7,33 S/m |

Vzorky z první sady, které byly podrobeny pouze metodě Van der Pauw, mají výrazně vyšší vodivost než vzorky ze sady druhé. Předpokládá se, že je to způsobeno velkými shluky a kapkami, které byly přítomny ve vzorcích z první sady. Tyto vzorky byly použity pro první zkušební měření a pro otestování měřicího přípravku pro metodu Van der Pauw.

U vzorků ze sady druhé už bylo dosaženo výrazně lepší nanovlákněné struktury. Tyto vzorky byly podrobeny metodě Van der Pauw a metodě čtyřbodové sondy. Z tabulky je jasné patrné, že obě metody produkují naprosto rozdílné výsledky. Jednotlivé hodnoty se liší takřka přesně o dva řády. Nejspíše je to způsobeno uspořádáním kontaktních elektrod. U metody Van der Pauw je uspořádání čtvercové, avšak u metody čtyřbodové sondy je uspořádání lineární. Pro stanovení konduktivity je však použit stejný vztah. Nutno říci, že obě metody se používají pro proměřování

polovodičů, kde rozmístění elektrod na výslednou hodnotu nemá zřejmě takový vliv. Nanovláknenná struktura má v sobě velké množství pórů a pohyb nosičů náboje je velmi omezen tím, jak jsou jednotlivá vlákna mezi sebou propojena.

Hodnoty konduktivity, které byly získány při měření metodou čtyřbodové sondy, se pohybují v podobných řádech jako hodnoty uváděné ve zdroji [16]. V tomto zdroji byla pro měření použita stejná metoda. Dá se tedy předpokládat, že se podařilo vyrobit vzorky s podobným charakterem.

Při stanovení tloušťky vzorků bylo uvažováno, že vzorek je zcela zaplněn. Nebyly tedy eliminovány mezery mezi jednotlivými vlákny. Aby bylo možné nahlížet na tyto vzorky jako na souvislou strukturu, bylo by nutné všechny hodnoty vynásobit číslem charakterizujícím množství zaplnění (skutečné množství polymeru v uvažovaném objemu).

U dvoubodové metody bylo dosaženo očekávaných výsledků. Konduktivita byla větší při navýšení podílu uhlíkových nanotrubic ve vzorku. Kompozit PANi/PS měl nejvyšší vodivost z této sady vzorků.

5. ZÁVĚR

Měřením elektrické vodivosti nanovlákných materiálů se do této chvíle nikdo na Technické univerzitě v Liberci nezabýval. Hlavním pilířem pro tuto práci byla tedy rešerše. Během jednoho roku se podařilo shromáždit značné množství článků, které se této problematice věnovaly.

Na základě rešerše se podařilo vybrat vhodné materiály. Příprava vzorků probíhala dle článků obsažených v rešerši. Nanovlákn se po zvláknění jevila jako elektricky vodivá, což lze považovat za první menší úspěch.

Pro měření dvoubodovou metodou a metodou Van der Pauw byly za pomoci Ing. Pavla Pokorného, Ph.D. vyrobeny speciální měřicí přípravky. Tyto přípravky se podařilo úspěšně otestovat a stanovit hodnoty elektrické konduktivity pro jednotlivé vzorky. Metoda čtyřbodové sondy byla pak úspěšně otestována na Ústavu elektrotechnologie na Vysokém učení technickém v Brně. Hodnoty získané z měření metodou čtyřbodové sondy nejvíce odpovídají hodnotám uvedených v člancích. Aby bylo možné použít metodu Van der Pauw na plošné nanovlákné vzorky, bylo by nejspíše nutné co nejvíce zmenšit vzdálenost mezi kontaktními elektrodami měřicího přípravku.

Jako nejvhodnější metoda pro měření elektrické konduktivity elektrostaticky zvlákněných nanovláken byla stanovena metoda čtyřbodové sondy. Tato metoda poskytuje rychle výsledky a k nakontaktování postačí přitlačení elektrod sondy. Dvoubodová metoda se jeví jako optimální pro měření konduktivity vláken, která byla vyrobena metodou tažení. Měřicí přípravek (který se podařilo vytvořit) je dostačující k provedení tohoto měření.

Bohužel se už nestihlo uskutečnit stanovení pohyblivosti nosičů náboje, které umožňuje metoda Van der Pauw. Může to být však obsahem některé jiné práce, která by na tuto navazovala.

Všechny body zadání této práce byly tedy úspěšně splněny. Podařilo se ověřit měřitelnost další fyzikální vlastnosti u nanovlákných materiálů.

6. LITERATURA

- [1] Nanotechnologie z Liberce mají budoucnost i za oceánem | tech.ihned.cz - Věda. [online]. [vid. 7. březen 2013]. Dostupné z: <http://tech.ihned.cz/c1-23053440-nanotechnologie-z-liberce-maji-budoucnost-i-za-oceanem>
- [2] RAMAKRISHNA, Seeram. *An Introduction to Electrospinning And Nanofibers*. S.l.: World Scientific, 2005. ISBN 9789812567611.
- [3] SEDLÁK, Bedřich a ŠTOLL. *Elektřina a magnetismus*. ISBN 978-80-246-2198-2.
- [4] Elektrické napětí - Wikipedie. [online]. [vid. 7. březen 2013]. Dostupné z: http://cs.wikipedia.org/wiki/Elektrick%C3%A9_nap%C4%B9t%C3%AD
- [5] Hallův jev :: MEF. [online]. [vid. 7. březen 2013]. Dostupné z: <http://fyzika.jreichl.com/main.article/view/294-halluv-jev>
- [6] Soubor:Energiove-pasy.png – Vypracované otázky ke státnicím Fyzika PřF MU. [online]. [vid. 7. březen 2013]. Dostupné z: <http://www.statnice.janbok.cz/index.php/Soubor:Energiove-pasy.png#filelinks>
- [7] Resistance Meters - Resistivity Meters - Prostat Corporation. [online]. [vid. 7. březen 2013]. Dostupné z: <http://www.prostatcorp.com/MicroProbes.asp>
- [8] 2.úloha - uloha_2.pdf. [online]. [vid. 7. březen 2013]. Dostupné z: http://martin.feld.cvut.cz/~koblizek/X13MTV-lab_soubory/uloha_2.pdf
- [9] JANKULÁR, Tomáš. *Sledování fyzikálních veličin v polovodičových materiálech*. Brno, 2011. 68 s. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií. Vedoucí práce Zdenka Rozsívalová.
- [10] GUTIÉRREZ, Maria P., Haiyong LI a Jeffrey PATTON. Thin Film Surface Resistivity. *partial fulfillment of course requirements for Mate* [online]. 2002, roč. 210. [vid. 7. březen 2013]. Dostupné z: <http://memd.cankaya.edu.tr/uploads/files/file/thin%20film%20surface%20resistivity.pdf>.
- [11] Microsoft Word - dsp_teze_p1.doc - teze-Marsalkova.pdf. [online]. [vid. 12. duben 2013]. Dostupné z: http://www.ft.tul.cz/bulletin/statni_doktorske_zkousky_a_obhajoby/teze-Marsalkova.pdf
- [12] CHRONAKIS, Ioannis S., Sven GRAPENSON a Alexandra JAKOB. Conductive polypyrrole nanofibers via electrospinning: Electrical and morphological properties. *Polymer*. únor 2006, roč. 47, č. 5, s. 1597–1603. ISSN 00323861.

- [13] SHIN, M, Y KIM, S KIM, S KIM, H LEE, G SPINKS a S KIM. Enhanced conductivity of aligned PANi/PEO/MWNT nanofibers by electrospinning. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 28. srpen 2008, roč. 134, č. 1, s. 122–126. ISSN 09254005.
- [14] RA, Eun Ju, Kay Hyeok AN, Ki Kang KIM, Seung Yol JEONG a Young Hee LEE. Anisotropic electrical conductivity of MWCNT/PAN nanofiber paper. *Chemical Physics Letters*. září 2005, roč. 413, č. 1-3, s. 188–193. ISSN 00092614.
- [15] DÍAZ-DE LEÓN, Manuel J. Electrospinning nanofibers of polyaniline and polyaniline/(polystyrene and polyethylene oxide) blends. In: *Proceeding of The National Conference on Undergraduate Research (NCUR), University of Kentucky* [online]. S.l.: s.n., 2001, s. 17. [vid. 11. březen 2013]. Dostupné z: <http://www1.uprh.edu/npinto/papers/1ncur2001.PDF>.
- [16] KHAN, Saima N. *Electrospinning polymer nanofibers-electrical and optical Characterization* [online]. S.l.: ProQuest, 2007 [vid. 12. březen 2013]Dostupné z: [http://books.google.com/books?hl=en&lr=&id=qx1Wmxx4s4IC&oi=fnd&pg=PA3&dq=%22Camphorsulfonic+acid+\(PAN.HCSA\)+and+polyethylene+oxide+\(PEO\)+in%22+%22non-conductive+PEO+on+the+conductivity+of+the+polyaniline+fibers+was%22+%22long+SiC+fibers+with+diameters+in+the+range+\(1-3\)+%C2%B5m.+Optical+spectra+of+the%22+&ots=Yi0SkOT3a6&sig=3KznCkcNCU6WnXIPXzYm3YYDXCY](http://books.google.com/books?hl=en&lr=&id=qx1Wmxx4s4IC&oi=fnd&pg=PA3&dq=%22Camphorsulfonic+acid+(PAN.HCSA)+and+polyethylene+oxide+(PEO)+in%22+%22non-conductive+PEO+on+the+conductivity+of+the+polyaniline+fibers+was%22+%22long+SiC+fibers+with+diameters+in+the+range+(1-3)+%C2%B5m.+Optical+spectra+of+the%22+&ots=Yi0SkOT3a6&sig=3KznCkcNCU6WnXIPXzYm3YYDXCY)
- [17] BERRY, Scott M., Santosh PABBA, Robert W. COHN a Robert S. KEYNTON. Direct-Write Drawing of Carbon Nanotube/Polymer Composite Microfibers. *Journal of Nanomaterials*. 2012, roč. 2012, s. 1–8. ISSN 1687-4110, 1687-4129.
- [18] LI, Zhonglai, Ju XU, Justin P. O'BYRNE, Lan CHEN, Kaixue WANG, Michael A. MORRIS a Justin D. HOLMES. Freestanding bucky paper with high strength from multi-wall carbon nanotubes. *Materials Chemistry and Physics*. srpen 2012, roč. 135, č. 2-3, s. 921–927. ISSN 02540584.
- [19] Jandel Universal probe for the four point probe measurement, 3 point spreading resistance, Parameter Extraction, and Applications. [online]. [vid. 25. duben 2013]. Dostupné z: <http://www.four-point-probes.com/januniv.html>